

**CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DE
L'INTERFACE ENTRE LE LITHIUM ET DE NOUVEAUX ÉLECTROLYTES
CONTENANT DES SULFAMIDES**

Par

Michel Parent

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, décembre 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-56953-5

Le 19 mars 1999, le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Andrzej Lasia
Département de chimie

Membre: Mme Gessie Brisard
Département de chimie

Membre: M. Hugues Ménard
Département de chimie

À mon meilleur ami Michael Bédard,

À mes parents,

À Nathalie,

SOMMAIRE

La recherche de nouveaux solvants organiques aprotiques polaires pour leur utilisation comme électrolyte dans les piles au lithium, a donné lieu à de nouvelles synthèses ayant pour but l'amélioration des propriétés électrochimiques de l'électrolyte, se traduisant par l'augmentation du rendement de la pile. La découverte de la N, N, N', N'-tétraéthylsulfamide (TESA) comme solvant dans un électrolyte liquide ou comme plastifiant dans un électrolyte polymère ouvre la porte à une nouvelle famille de solvants potentiels. Cette nouvelle famille de solvants est caractérisée par la substitution d'un ou de plusieurs groupements éthyloxy, par un ou des groupements méthyles et/ou méthoxyéthyles. Dans ce travail, ces nouveaux solvants sont étudiés afin de déterminer leurs propriétés électrochimiques ainsi que leur stabilité au lithium métallique. Les propriétés des sulfamides seront comparées aux glymes (éthylène glycol diméthyle éther). Ces études ont été faites en présence de bis(trifluorométhanesulfone) imide de lithium (LiTFSI), sel qui est de plus en plus utilisé dans les travaux impliquant l'interface Li/électrolyte depuis quelques années.

La voltampérométrie cyclique a démontré la stabilité électrochimique des nouveaux solvants étudiés. Ces électrolytes constitués de sulfamides possèdent une fenêtre de potentiels entre 0 et 4,3 V vs Li/Li⁺. Il a été trouvé que des produits de réduction sont formés à des potentiels entre 0 et 0,75 V vs Li/Li⁺ et que ces mêmes produits s'oxydent à des potentiels entre 4,0 et 4,3 V vs Li/Li⁺. Des électrolyses à des potentiels de réduction ont permis d'obtenir les produits de réduction et de les caractériser à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'étude de la stabilité électrochimique des solvants de la famille des glymes démontre que la fenêtre de potentiels se situe entre 0 et 5,5 V vs Li/Li⁺.

Une grande partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de l'interface lithium/électrolyte. Grâce à l'impédance électrochimique à courant alternatif, il nous est permis d'observer l'évolution de l'interface de plusieurs systèmes en fonction du temps à 25°C. Nous avons

déterminé que l'interface Li/électrolyte est constituée de trois films à la surface du lithium métallique, deux films sont compacts et sont situés du côté du lithium métallique et le troisième est poreux et est situé du côté de l'électrolyte.

Nous avons déterminé le circuit équivalent qui représente et approxime le mieux l'interface. Ce circuit est composé d'une résistance de la solution et de trois circuits ($R // EPC$), tous en série entre eux. Les circuits ($R // EPC$) sont constitués de la résistance d'un film en parallèle avec un élément de phase constante (EPC). L'approximation des mesures d'impédance nous a permis d'associer des valeurs de résistances et de paramètres T (terme de capacité) à chaque film de l'interface ; ainsi nous avons ciblé quelques systèmes peu résistifs et stables avec le temps tel l'électrolyte composé de LiTFSI et du solvant Me, Me, Me', EtOMe'-sulfamide (S6) ou du solvant 3-éthylène glycol diméthyle éther (3EGDME). Ces systèmes ont été sélectionnés comme de point de départ pour l'exploration d'un électrolyte ternaire.

Des études complémentaires d'analyses de surface ont appuyé et confirmé le circuit équivalent suggéré dans ce travail. Ces mesures ont permis de déterminer la composition de chaque film de l'interface. L'analyse par spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS) couplée à un canon d'ions Ar^+ permet d'obtenir la composition de la surface en fonction de la profondeur d'érosion. Le premier film (côté lithium métallique) est surtout composé de Li_2O et d'un peu de $LiOH$ et de Li_2CO_3 et quelques fois de composés contenant des liens C-H comme le carbure de lithium, le deuxième film est formé de Li_2CO_3 , de $LiOH$ et de LiF et le troisième film (côté électrolyte) est composé d'hydrocarbures adsorbés à la surface. Les proportions de chaque composé dans les films varient selon les solvants et le lithium utilisé.

En mettant en commun tous les résultats trouvés par électrolyse, par impédance et par analyse de surface, nous avons déterminé les mécanismes de dégradation des solvants. La plupart des mécanismes procèdent par un mécanisme radicalaire de type EC_EE , où E veut dire ajout d'un électron à la molécule et C_E se veut l'étape chimique de l'addition d'un électrophile. L'effet de la température a aussi été étudié pour différentes conditions intentiostatiques. L'interface des

systemes étudiés est moins résistive à 40°C qu'à 25°C avec ou sans passage de courant. Une partie des résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet d'un brevet intitulé « New ionically conductive material with improved conductivity and stability », d'un article scientifique publié dans J. Electrochem. Soc., 145, 3500 (1998) et d'articles en préparation.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Gessie Brisard pour m'avoir permis de faire un stage, un projet d'été, un projet de trimestre et enfin ... une maîtrise au sein de son laboratoire. Tout au long de ces années, elle a su m'apporter ses conseils, son soutien professionnel et son sens du travail toujours aussi exigeant mais combien formateur.

Je tiens également à remercier le Dr. Yves Choquette pour m'avoir accueilli pendant un stage et d'avoir collaborer à ma maîtrise par le biais de l'IREQ pour son soutien professionnel et financier, ainsi que pour son sens pratique et scientifique.

Je voudrais remercier ceux que je considère comme les piliers de ma réussite, soit mon père, ma mère et Nathalie pour leur soutien dans tous les plans de la vie, pour leurs encouragements et parce qu'ils ont cru en moi. Merci encore.

Au cours de ma maîtrise j'ai eu à travailler avec un groupe formidable, les ACEPtisés (CRSNG Stratégique) avec qui nous avons échangé nos idées, nos résultats et nos problèmes. Je voudrais remercier toutes les personnes qui en font partie, soit le Pr. Michel Armand, le Pr. Jacques Desnoyers et son groupe Gérald et Dany, le Pr. Denis Gravel et Nacer, le Pr. Jacques Prud'homme, le groupe du Dr. Yves Choquette, René et Martin Simoneau.

J'ai également eu la chance d'être en compagnie d'amis formidables tout au long de cette maîtrise ; Hugo, Yves, Sophie, Martin B., Normand, Milan, Gabrielle, Martin L., Entisar, Hélène, Marc, Stéphane, Julie, Jean et Christelle. Je voudrais aussi remercier les professeurs Andrzej Lasia, Hugues Ménard et Jean Lessard, les techniciens professionnels Réal Dubuc, Pierre Magny et Gaston Boulay et les secrétaires Gisèle Lessard et Solange Thériault.

Enfin, je remercie l'IREQ et FCAR-Équipe pour le support financier relié à ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	iii
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
INTRODUCTION.....	1
 CHAPITRE 1 - CONCEPTS ET PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISÉES.....	 20
1.1 Principe de l'impédance électrochimique d'électrode solide et justification du modèle de circuits équivalents employé pour l'approximation.....	 23
1.1.1 Définition des modèles de circuits équivalents construits.....	23
1.1.1.1 Modèle de circuits équivalents avec EPC en série.....	24
1.1.1.2 Modèle de circuits équivalents avec EPC en parallèle.....	25
1.1.2 Choix du modèle.....	26
1.1.3 Cheminement utilisé pour déterminer le meilleur modèle de circuits équivalents.....	 31
1.2 Concepts et principes des différentes techniques de caractérisation de surface.....	41
1.2.1 Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire par rayons X.....	 41
1.2.2 Spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).....	50
 CHAPITRE 2 - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	 53
2.1 Produits utilisés.....	53
2.1.1 Solvants.....	53
2.1.1.1 Purification de la N, N, N', N'-tétraéthylsulfamide (TESA).....	 53

2.1.1.2 Nouvelle famille de sulfamides.....	54
2.1.2 Sels utilisés.....	54
2.1.2.1 Traitement du bis(trifluorométhanesulfone) imidure de lithium (LiTFSI).....	54
2.1.2.2 Synthèse du sel de perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA).....	57
2.1.3 Lithium utilisé.....	57
2.2 Mesures électrochimiques.....	58
2.2.1 Voltampérométrie cyclique.....	58
2.2.1.1 Polissage de l'électrode de carbone vitreux.....	60
2.2.2 Électrolyse.....	60
2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique à courant alternatif.....	61
2.2.3.1 Cellules utilisées.....	61
2.2.4 Mesures de cyclage.....	64
2.2.5 Mesures de cyclage à une température de 40°C.....	64
2.3 Mesures d'analyse de surface.....	65
2.3.1 Préparation des échantillons de lithium.....	65
2.3.2 Spectroscopie de photoémission par rayons X(XPS).....	66
2.3.3 MEB et analyse élémentaire par rayons X.....	66
CHAPITRE 3 - MESURES À POTENTIELS CONTRÔLÉS.....	70
3.1 Étude électrochimique de différents électrolytes.....	70
3.1.1 Fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération.....	71
3.1.2 Fenêtre de potentiels des sulfamides de deuxième génération.....	77
3.1.3 Fenêtre de potentiels des glymes.....	79
3.2 Électrolyse des sulfamides.....	82
3.2.1 Électrolyse de la TESA.....	83
3.2.2 Électrolyse du solvant S3.....	87

3.2.3 Électrolyse du solvant S6.....	92
 CHAPITRE 4 - CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE	
DE L'INTERFACE LITHIUM/ÉLECTROLYTE.....	98
4.1 Interface lithium/électrolyte étudiée par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	99
4.1.1 Les glymes.....	102
4.1.2 Les sulfamides.....	114
4.1.2.1 Sulfamides de première génération.....	114
4.1.2.2 Sulfamides de deuxième génération.....	120
4.1.3 Mélange ternaire.....	125
4.1.4 Produit de dégradation de la TESA.....	132
4.1.5 Représentation physique de l'interface.....	133
4.2 Analyse de l'interface par spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).....	141
4.2.1 Lithium FOOTE 68.....	141
4.2.1.1 Composition en surface des échantillons.....	142
4.2.1.2 Composition de l'interface en fonction de l'épaisseur des échantillons.....	145
4.2.1.2.1 Lithium standard.....	145
4.2.1.2.2 Les systèmes Li/S6 et Li/S6-LiTFSI.....	147
4.2.1.2.3 Les systèmes Li/TESA et Li/TESA- LiTFSI.....	150
4.2.1.2.4 Les systèmes Li/3EGDME et Li/3EGDME-LiTFSI.....	153
4.2.2 Lithium Li-HQ.....	166
4.2.2.1 Composition en surface des échantillons.....	167
4.2.2.2 Composition en profondeur des échantillons.....	169

4.2.2.2.1 Lithium standard.....	169
4.3 Résultats par MEB et analyse élémentaire par rayons X.....	174
4.3.1 Lithium standard Li-HQ.....	175
4.3.2 Le système Li/3EGDME.....	177
4.3.3 Le système Li/3EGDME-LiTFSI.....	179
4.3.4 Le système Li/TESA.....	180
4.4 Mécanismes de dégradation des solvants et des sels.....	182
4.4.1 Mécanismes de réduction du sel de lithium LiTFSI en présence de lithium métallique.....	187
4.4.2 Mécanisme de réduction des sulfamides de première génération en présence de lithium métallique.....	193
4.4.3 Mécanisme de réduction des sulfamides de deuxième génération en présence de lithium métallique.....	195
4.4.4 Mécanisme de réduction des glymes en présence de lithium métallique.....	197
CHAPITRE 5 - CYCLABILITÉ DU LITHIUM.....	198
5.1 Cyclabilité du lithium à différentes températures.....	198
5.1.1 Résultats d'impédance du cyclage du lithium FOOTE 68.....	199
5.1.1.1 Cyclage à une température de 25°C.....	200
5.1.1.1.1 Système Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.....	200
5.1.1.1.2 Système Li/S6-LiTFSI 0,37 M.....	200
5.1.1.2 Cyclage à une température de 40°C.....	203
5.1.1.2.1 Système Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.....	203
5.1.1.2.2 Système Li/S6-LiTFSI 0,37 M.....	205
5.1.2 Résultats d'impédance du cyclage du lithium Li-HQ.....	207
5.1.2.1 Cyclage à une température de 25°C.....	207
5.1.2.2 Cyclage à une température de 40°C.....	208

CONCLUSION.....	212
ANNEXE A - STRUCTURE DES MOLÉCULES.....	215
ANNEXE B - AJUSTEMENT DES OPTIONS DU FICHIER DE DÉPART POUR L'APPROXIMATION DES MESURES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE.....	219
ANNEXE C - SYNTHÈSE DES SULFAMIDES.....	225
ANNEXE D - VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE À BALAYAGE ET GC-MS DES DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES.....	227
ANNEXE E - MESURES D'IMPÉDANCE DES SYSTÈMES LITHIUM/SOLVANT- LITFSI 0,37 M.....	236
ANNEXE F - MESURES D'IMPÉDANCE DES SYSTÈMES LI-HQ/3EGDME-LITFSI 0,37 M ET LI-HQ/S6-LITFSI 0,37 M EN CYCLAGE À 25°C ET À 40°C.....	247
BIBLIOGRAPHIE.....	251

LISTE DES TABLEAUX

1.	Fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération.....	75
2.	Fenêtre de potentiels des sulfamides de deuxième génération.....	77
3.	Fenêtre de potentiels des glymes.....	80
4.	Évolution de l'évaporation des glymes en fonction du temps.....	110
5.	Constantes physiques des solvants de la famille des sulfamides et des glymes en présence de LiTFSI à 25°C (40, 60, 63).....	130
6.	Composition du mélange ternaire S6-3EGDME et ratio des solvants utilisés.....	131
7.	Pourcentage relatif de la concentration des éléments présents à la surface des différents échantillons (55).....	142
8.	Valeur de la densité et du rapport Pilling-Bedworth pour différents composés (55).....	158
9.	Valeur des résistances interfaciales et des épaisseurs mesurées par XPS pour chaque film de la couche de passivation de différents systèmes.....	160
10.	Pourcentage des éléments présents à la surface des différents échantillons avec le lithium Li-HQ (68). Les valeurs en italique représentent les concentrations pour échantillons avec le lithium FOOTE 68.....	168

11.	Valeur des résistances interfaciales et des épaisseurs relatives mesurées par XPS pour chaque film de la couche de passivation de différents systèmes.....	172
12.	Variation de la résistance interfaciale totale avec et sans cyclage des différents systèmes pour une température de 25°C.....	208
13.	Variation de la résistance interfaciale totale avec et sans cyclage des différents systèmes pour une température de 40°C.....	209

LISTE DES FIGURES

1.	Schéma de l'arbre généalogique des piles au lithium (1).....	3
2.	Domaines de potentiels de quelques matériaux de cathode déterminés à partir du lithium métallique (20).....	8
3.	Schéma de la pile secondaire à anode de carbone lithié (1).....	11
4.	Schéma du modèle de multicouche de l'interface lithium/électrolyte, de la division des couches et du circuit électrique équivalent (42).....	21
5.	Schéma du nouveau circuit électrique équivalent qui représente l'interface lithium/électrolyte.....	22
6.	Schéma du modèle de circuits équivalents avec EPC en série.....	24
7.	Schéma du modèle de circuits équivalents avec EPC en parallèle.....	26
8.	Schéma avec les composantes électriques du circuit équivalent qui donne la meilleure approximation avec le modèle de circuits équivalents à EPC en série.....	27
9.	Schéma avec les composantes électriques du circuit équivalent qui donne la meilleure approximation avec le modèle de circuits équivalents à EPC en parallèle.....	29
10.	Exemple de représentation graphique en plan complexe (Nyquist) de données expérimentales obtenues par impédance électrochimique.....	34

11. Exemple de représentation graphique de Bode (angle de phase) de données expérimentales obtenues par impédance électrochimique.....	34
12. Représentation du cheminement stratégique employé pour déterminer le nombre de paramètres utilisés pour la meilleure approximation d'une mesure d'impédance électrochimique. Exemple pour le circuit équivalent avec EPC en série.....	37
13. Schéma du microscope électronique à balayage (53).....	42
14. Représentation de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(\epsilon)$ en fonction de ϵ/μ au zéro absolu et à la température $k_B T = 1/5 \mu$. Pour un métal μ correspondrait à 50000 K (54).....	44
15. Modèle pour le calcul de l'émission thermo-ionique. ϕ (fonction de travail), μ_e^M (potentiel chimique des électrons dans le métal), χ^M (potentiel de surface) et ϵ_F (niveau de Fermi) (54).....	44
16. Distribution d'énergie des signaux générés par le faisceau d'électrons, a) les rayons X et en b) les électrons (53).....	46
17. Schéma d'un détecteur d'électrons secondaires scintillateur-multiplicateur, B : électron rétrodiffusé, SE : électron secondaire, F : cage de Faraday, S : scintillateur, LG : guide de lumière, PM : photomultiplicateur (53).....	48
18. Diagramme des niveaux d'énergie montrant les transitions de l'électron. Le faisceau incident est une source d'électrons. a) l'électron émit est un électron secondaire et en b) les rayons X émit sont dit primaires (53).....	49

19.	Diagramme des niveaux d'énergie pour les transitions électroniques du XPS (53).	51
20.	Pistolet pour le séchage des sels (35).....	55
21.	Cuve pour le séchage des sels.....	56
22.	Cellule électrochimique pour les mesures de voltampérométrie cyclique (35).....	59
23.	Cellule Swagelock I utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique (35).....	62
24.	Cellule Swagelock II utilisée pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (coupe en perspective de la cellule).....	63
25.	Boîtier hermétique pour le transport des échantillons pour les analyses XPS.....	68
26.	Boîtier hermétique pour le transport des échantillons pour les analyses du MEB et de l'analyse élémentaire par rayons X.....	69
27.	Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).....	72
28.	Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-PTBA 0,1 M sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).....	74
29.	Voltampérogramme de l'électrolyte S5-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	76

30.	Voltampérogramme de l'électrolyte S6-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	78
31.	Voltampérogramme de l'électrolyte 3EGDME-LiTFSI 0,89 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	81
32.	Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.....	84
33.	Spectre de masse associé au pic 2 à 8,59 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.....	85
34.	Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.....	85
35.	Spectre de masse associé au pic 1 à 8,14 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.....	86
36.	Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux sans l'ajout de TESA (\cdots) et avec l'ajout de TESA ($-$), ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).....	86
37.	Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.....	88

38.	Spectre de masse associé au pic 3 à 7,07 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.....	89
39.	Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.....	90
40.	Spectre de masse associé au pic 1 à 5,22 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.....	90
41.	Spectre de masse associé au pic 2 à 6,17 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.....	91
42.	Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.....	94
43.	Spectre de masse associé au pic 2 à 8,42 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.....	94

44. Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.....	95
45. Spectre de masse associé au pic 1 à 5,24 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.....	95
46. Schéma des différents films qui composent la couche de passivation du lithium (59).....	101
47. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).	103
48. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/2EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).....	104
49. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).....	105
50. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/4EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).....	106
51. Conductivité spécifique du LiTFSI avec les glymes (60).....	108

52. Évolution de la résistance totale de l'interface Li FOOTE 68/électrolyte en fonction du temps pour chacun des glymes en présence de 0,37 M de LiTFSI (cellule Swagelock II).....	111
53. Évolution de la résistance totale de l'interface Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps : * emploi de la cellule Swagelock II, + emploi de la cellule Swagelock I.....	113
54. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S2-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock II).....	115
55. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de première génération et pour la TESA en contact avec le lithium FOOTE 68 et en présence de 0,37 M de LiTFSI.....	117
56. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de deuxième génération et pour la TESA en contact avec le lithium FOOTE 68 et en présence de 0,37 M de LiTFSI.....	122
57. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de deuxième génération en contact avec le lithium Li-HQ et pour la TESA (FOOTE 68) en présence de 0,37 M de LiTFSI.....	124
58. Comparaison des résistances interfaciales entre les meilleurs solvants de chaque famille et la TESA à une concentration de 0,37 M de LiTFSI avec le lithium FOOTE 68.....	125

59.	Évolution de la conductivité spécifique en fonction de la fraction molaire des solvants a) comportement de synergie b) comportement idéale c) comportement antagonisme (62).....	127
60.	Conductivité du mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI (62).....	128
61.	Évolution de la résistance interfaciale en fonction du temps pour les différents ratios du mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI.....	132
62.	Comparaison entre la TESA et la TESA ^H de la résistance interfaciale en fonction du temps (cellule Swagelock I).....	133
63.	Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone et c) le lithium à la surface des différents échantillons (55).....	143
64.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon de lithium standard. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux chiffres dans les spectres de la figure 65 a), b) et c) (55).....	146
65.	Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone et c) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon de lithium standard (55)..	147
66.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/S6 (55).....	148
67.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/S6-LiTFSI. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux chiffres dans les spectres de la figure 68 a), b), c) et d) (55).....	149

68.	Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/S6-LiTFSI (55).....	150
69.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/TESA (55).....	151
70.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/TESA-LiTFSI. Les chiffres parenthèses correspondent aux chiffres dans les spectres de la figure 71 a), b), c) et d) (55).....	152
71.	Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/TESA-LiTFSI (55).....	153
72.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME (55).....	154
73.	Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME-LiTFSI. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux chiffres dans les spectres de la figure 74 a), b), c) et d) (55).....	155
74.	Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/3EGDME-LiTFSI (55).....	156
75.	Variation des différents composés de carbone en fonction de la profondeur d'érosion pour le système Li/TESA-LiTFSI (55).....	163

76.	Variation des différents composés de carbone en fonction de la profondeur d'érosion pour le système Li/3EGDME-LiTFSI (55).....	164
77.	Image d'un échantillon de lithium standard Li-HQ obtenu par MEB : grossissement de 100X, à 8 kV et une distance de travail de 98 mm.....	175
78.	Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium standard Li-HQ : grossissement de 800X, à 8 kV et une distance de travail de 48 mm.....	176
79.	Image d'un échantillon de lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME pendant environ 50 heures obtenu par MEB : grossissement de 100X, à 10 kV et une distance de travail de 32 mm.....	177
80.	Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME pendant environ 50 heures : grossissement de 800X, à 8 kV et une distance de travail de 48 mm.....	178
81.	Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME-LiTFSI pendant environ 50 heures : grossissement de 100X, à 10 kV et une distance de travail de 47 mm.....	180
82.	Image d'un échantillon de lithium Li-HQ en contact avec le solvant TESA pendant environ 100 heures obtenu par MEB : grossissement de 75X, à 10 kV et une distance de travail de 36 mm.....	181
83.	Liste des réactions de réduction de plusieurs solvants en présence de lithium métallique (voir annexe A pour la nomenclature des solvants).....	184

84.	Liste des réactions de réduction de plusieurs sels de lithium en présence de lithium métallique.....	185
85.	Liste des réactions de réductions de plusieurs contaminants atmosphériques en présence de lithium métallique (réactions 1, 2, 3). Liste de réactions chimiques entre les contaminants atmosphériques et les espèces de la couche de passivation du lithium standard (réactions 4, 5, 6, 7).....	186
86.	Première partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.....	188
87.	Deuxième partie du mécanisme de réduction (type EC_EE et dimérisation) du LiTFSI en présence de lithium métallique.....	189
88.	Troisième partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.....	190
89.	Quatrième partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.....	191
90.	Bilan global du mécanisme de réduction du sel LiTFSI en présence de lithium métallique.....	192
91.	Mécanisme de réduction de la TESA en présence de lithium métallique.....	194
92.	Mécanisme de réduction du solvant S6 en présence de lithium métallique.....	196
93.	Mécanismes possibles de la réduction du EGDME en présence de lithium métallique.....	197

94. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25 ⁰ C. (Cyclage débutant en décharge à 80 heures.....	201
95. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25 ⁰ C. (Cyclage débutant en décharge à 190 heures.....	202
96. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40 ⁰ C vers 210 heures et cyclage à 40 ⁰ C débutant en charge à 240 heures).....	204
97. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40 ⁰ C vers 210 heures et cyclage à 40 ⁰ C débutant en charge à 240 heures).....	206

INTRODUCTION

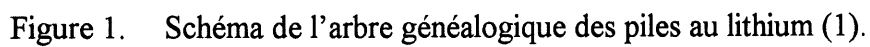
L'utilisation du lithium comme anode de générateur électrochimique a été imaginée par Hajek en 1949 (1). Plus tard, le concept s'est précisé (brevet français de Herbert et Ulam) (1). Par la suite, plusieurs laboratoires de différents pays se sont intéressés à ce domaine. Depuis les années 70, l'intérêt porté sur les piles au lithium ne cesse de s'accroître et il devient rapidement un sujet de pointe des recherches sur les générateurs électrochimiques.

L'intérêt de l'utilisation du lithium repose sur plusieurs points. Il possède un puissant caractère réducteur qui permet de libérer une importante énergie par association avec un oxydant, ce qui génère une force électromotrice élevée. Sa masse atomique très faible lui confère une capacité spécifique très élevée de 3860 Ah kg^{-1} , comparativement au zinc, qui est employé comme anode dans des piles alcalines ou salines classiques : 820 Ah kg^{-1} (1). L'utilisation du lithium métallique comme matériau actif d'électrode négative entraîne une augmentation considérable de la densité d'énergie massique (Wh kg^{-1}) et volumique (Wh l^{-1}). Par exemple, l'énergie spécifique de la cellule lithium/chlorure de thionyle se chiffre près de 600 Wh kg^{-1} et la densité d'énergie se chiffre à 900 Wh l^{-1} , comparativement à la cellule zinc/oxyde de mercure, qui possède la meilleure densité d'énergie de tous les systèmes déjà connus n'employant pas de lithium, et dont l'énergie ne dépasse pas 120 Wh kg^{-1} ou 450 Wh l^{-1} (2).

Le lithium est malléable et peut être manoeuvré facilement à l'air sec ou dans une boîte à gants, de façon sécuritaire. Il est thermodynamiquement instable avec tous les milieux électrolytiques, mais il forme des couches passivantes de stabilité remarquable qui confèrent aux piles au lithium une faculté de conservation d'énergie exceptionnelle permettant d'éviter l'autodécharge. C'est la nature spécifique des couches de passivation qui rend possible le développement des piles au lithium. Ce dernier possède une bonne conservation de l'énergie en dehors des périodes d'utilisation, même à des températures élevées (3).

Les piles ou accumulateurs peuvent être utilisés sur une large gamme de tensions et de températures. Une pile primaire est un générateur d'électricité qui ne peut pas être rechargé et qui, après un certain temps, se décharge totalement. Le terme " batterie " est parfois employé pour décrire une série d'accumulateurs. Un accumulateur est une pile rechargeable dite secondaire, car les réactions chimiques qui s'y produisent sont réversibles. Ainsi les piles et les batteries au lithium répondent bien aux contraintes du volume restreint, de faible masse, de durée d'autonomie et de longueur de vie, de tension élevée ou tension spécifique adaptée à une application et surtout aux conditions environnementales sévères. La petite taille de l'ion lithium lui permet non seulement de franchir la couche de passivation, mais aussi de s'insérer réversiblement dans de nombreux composés.

Considérant la grande diversité des oxydants qui peuvent être associés au lithium pour constituer le couple électrochimique, le domaine des piles et accumulateurs au lithium a vu se développer différentes avenues et de nombreuses possibilités depuis 30 ans. Néanmoins, plusieurs systèmes n'ont pas abouti à des produits commerciaux ou ont vu leur durée de vie commerciale relativement courte, soit pour des causes pouvant être techniques ou économiques. La figure 1 représente un arbre généalogique des générateurs au lithium, permettant de mieux visualiser l'étendue et la diversité des générateurs au lithium au fil des ans. Les systèmes de la figure 1 sont divisés en deux classes, les classes des piles primaires et secondaires. Les piles primaires se subdivisent à nouveau en deux catégories. La première catégorie comprend les piles au lithium à cathode liquide. Le terme cathode liquide est couramment utilisé dans le domaine des piles au lithium, mais on doit insister sur le fait que ce type de pile utilise un collecteur de courant métallique solide du côté cathodique pour compléter le circuit de la pile. Le liquide oxydant est associé au lithium et joue en même temps le rôle du milieu électrolytique. Par exemple, le chlorure de thionyle, le dioxyde de soufre liquide, etc. sont utilisés comme matériaux de cathode liquide. La deuxième catégorie des piles primaires est celle des piles au lithium à cathode solide. Les cathodes sont composées d'un matériau oxydant solide comme MnO_2 , CuO , CF_x , etc. et l'électrolyte est constitué d'un solvant organique.



Les piles secondaires sont subdivisées en trois catégories principales et deux sous-catégories. La première catégorie est celle des accumulateurs à anode de lithium métallique. On investit des efforts de recherche très importants concernant ces systèmes réversibles, dans le but de réaliser des accumulateurs à anode de lithium. Depuis que la société canadienne Moli Energy (en 1984) a démontré par des travaux préliminaires la faisabilité du projet (1), l'activité dans cette optique connaît un essor considérable. Les accumulateurs à anode d'insertion du lithium sont la deuxième catégorie de piles secondaires. Un bouleversement s'opère avec l'apparition d'un matériau basé sur le concept d'anode à insertion. L'anode de lithium métallique disparaît au profit d'un matériau anodique d'insertion du lithium à très bas potentiel, en l'occurrence le carbone. Néanmoins, cette branche est potentiellement moins intéressante en terme de densité d'énergie mais elle possède une durée de vie satisfaisante en cyclage. La première sous-catégorie concerne les alliages de métaux et de LiAl, qui sont un hybride de l'anode de lithium. La deuxième sous-catégorie concerne les cathodes constituées de polymères conducteurs.

Finalement, la troisième catégorie comprend les accumulateurs à électrolyte polymère. Le concept d'électrolyte solide minéral pour faire un accumulateur entièrement solide a toujours été attrayant, cependant il a cédé la place à celui de l'électrolyte polymère proposé par Michel Armand en 1979 (4, 5). Ce domaine fait l'objet de recherche et développement intense. Malgré les améliorations de la conductivité de l'électrolyte polymère, le développement de ces accumulateurs se heurte à la résolution de problèmes liés aux interfaces électrodes/électrolytes. Toutefois l'avancement dans ce domaine a permis de créer, récemment, des batteries (module) entrant dans l'application des véhicules électriques. Ces modules sont dotés de systèmes d'avant-garde de gestion thermique et de contrôle électronique.

Les piles primaires à cathode liquide avec collecteur de courant métallique du côté cathodique.

Les piles Li/SOCl₂ utilisent le chlorure de thionyle SOCl₂, à la fois comme matériau oxydant et comme solvant constituant le milieu électrolytique. Ce système paradoxal, puisque l'oxydant est

en contact direct avec le réducteur, a été découvert par J. P. Gabano en 1969 (6, 7). La stabilité est assurée par la formation instantanée d'une couche passivante de chlorure de lithium à la surface du lithium. Cette couche peut, lors de la mise en fonctionnement, constituer une polarisation temporaire supplémentaire connue sous le nom de " Delay effect ", mais lors de la décharge, la couche se détruit lentement et la polarisation diminue, elle aussi, lentement. Pour enrayer ce phénomène, on additionne à l'électrolyte des composés ayant une influence sur la structure de cette couche permettant, lorsque nécessaire, d'obtenir une puissance instantanée. Les caractéristiques principales sont une très forte énergie spécifique pouvant excéder 500 Wh kg^{-1} (2, 6, 8), une tension élevée 3,65 V et une utilisation possible sur une large gamme de températures (100 à 500°C).

Les piles Li/SO₂ se distinguent par une grande densité de puissance. Le matériau cathodique SO₂ est associé à un co-solvant, l'acétonitrile. On ajoute du LiBr pour constituer la solution électrolytique. L'électrolyte manifeste une conductivité exceptionnelle même à très basse température. La tension de fonctionnement se situe en moyenne autour de 2,85 V (1, 6). La stabilité de l'anode est assurée par la formation d'une couche de passivation constituée de Li₂S₂O₄ lors du contact avec l'électrolyte.

Les piles Li/I₂ mettent en œuvre le complexe iode/polyvinylpyridine comme matériau cathodique. Le lithium se recouvre au contact de l'électrolyte d'une couche de passivation de LiI. La réaction électrochimique a la particularité de se produire à la surface même du lithium. Le complexe cathodique sous forme de gel est une couche d'iodure de lithium qui croît pendant la décharge ayant pour conséquence une croissance continue de l'impédance pendant la vie de la pile. Cela limite l'utilisation de cette pile polymère à des applications qui nécessitent de très faible puissance. Cette pile peut être considérée comme une pile à électrolyte solide de LiI. Elle possède une densité d'énergie de plus de 1000 Wh l⁻¹ et est surtout employée dans des stimulateurs cardiaques (1, 6).

Les piles primaires à cathode solide.

Les systèmes utilisant les cathodes solides ont recours à des solvants organiques aprotiques polaires pour préparer des solutions électrolytiques. Ces solvants sont choisis dans les familles des esters et des éthers, dont les plus connus sont le propylène et l'éthylène carbonate, le diméthoxyéthane, le dioxolane, le tétrahydrofurane et la γ -butyrolactone. Ils sont très souvent utilisés en combinaison pour obtenir une association de leurs propriétés telles la solubilité et la conductivité des sels. Les sels les plus couramment utilisés sont le perchlorate de lithium (LiClO_4), le trifluorométhane sulfanate de lithium (LiCF_3SO_3) et le tétrafluoroborate (LiBF_4). La pile Li/MnO_2 à cathode solide est la plus fabriquée annuellement. Sa tension de fonctionnement se situe entre 2,0 et 3,2 V avec une variation de la force électromotrice en fonction de l'état de réduction de la cathode. Dans la gamme des piles 3,0 V, le couple Li/MnO_2 a surpassé le couple Li/CF_x (6, 9, 10).

Les piles au lithium de 1,5 V ($\text{Li/Bi}_2\text{PB}_2\text{O}_5$, LiFeS_2 et $\text{Li/Bi}_2\text{O}_3$) (11, 12) dont l'utilisation dans les montres avait été envisagée, ont été complètement surpassées par les piles 3,0 V du type $\text{Ag}_2\text{O/Zn}$, qui ont subi des améliorations. Il existe encore beaucoup d'autres types de piles primaires au lithium à cathode solide : les piles Li/FeS_2 à une tension de 1,5 V, les piles Li/CuO possédant une excellente faculté de conservation d'énergie (pas de perte mesurable après 15 ans de stockage) et une tension de 1,5 V (13), les piles $\text{Li/Cu}_4\text{O(PO}_4)_2$ dont la tension est plus élevée (2,5 V) manifestant un très bon comportement envers certains électrolytes organiques à température élevée (jusqu'à 170°C) et finalement la pile $\text{Li/AgV}_2\text{O}_{5,5}$ surtout utilisée pour des applications médicales comme les défibrillateurs (1).

Les piles secondaires ou accumulateurs.

Les accumulateurs à anode de lithium ont fait l'objet d'investigations depuis longtemps, en particulier dans les domaines des matériaux cathodiques et des électrolytes. Les recherches ont débuté avec les sulfures lamellaires ou amorphes (MoS_2 , TiS_2 , NiPS_3 ,...) (14). L'incorporation

du lithium dans les électrodes de sulfide se fait à des potentiels relativement bas 1,5 à 2,5 V versus le potentiel du lithium. Par la suite les recherches se sont orientées vers les oxydes métalliques qui génèrent des tensions plus élevées (3,0 V) comme par exemple $\text{Li/V}_6\text{O}_{13}$, $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ et Li/MnO_2 (15-17). Les oxydes métalliques génèrent une tension de 3 V lorsqu'ils ont une anode de lithium métallique; néanmoins, la tension n'est pas encore assez élevée si on pense remplacer l'anode de lithium métallique par un matériau d'intercalation. Les anodes à intercalation sont de 0,5 V plus positives que le lithium métallique, donc le développement de cathode nécessite d'atteindre un potentiel plus positif. La force électromotrice (FEM) de la pile dépend du type de cathode et d'anode utilisées. La figure 2 illustre le domaine de potentiel de quelques matériaux de cathode versus le lithium métallique.

Par la suite les matériaux cathodiques Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ et Li_xCoO_2 ont retenu l'attention pour leur tension élevée (3,5 à 4,0 V). Ces matériaux sont développés sur une base de spinel ou disposés en couches (18). Les électrolytes sont composés des mêmes solvants que ceux utilisés dans les piles primaires à cathode solide et des mêmes sels avec en plus le LiAsF_6 . Ces oxydes peuvent résister à de très longs cyclages sans sacrifier leurs propriétés (19). Le principal avantage de tels composés d'oxydes est que le potentiel de l'intercalation du lithium pendant la décharge est élevé, néanmoins il représente aussi le principal inconvénient. Ces composés d'oxydes ont une forte action oxydante sur le solvant. L'oxydation du solvant pendant la charge accroît la pression interne de la cellule. Dans des conditions de circuit ouvert, l'oxydation du solvant cause l'autodécharge de la positive. L'activité oxydante des oxydes dépend de leur nature. Par exemple la vitesse d'autodécharge de Li_xCoO_2 est plus grande que pour Li_xNiO_2 . Plusieurs recherches prétendent que le fait de synthétiser des matériaux impliquant plusieurs oxydes donnerait de meilleurs résultats qu'avec les oxydes individuels (18, 19).

La principale faiblesse concernant le rendement anodique de ces piles est que pendant la recharge, le lithium se dépose de façon plus ou moins dendritique. Le dépôt de lithium a une structure ouverte, il n'est pas compact et quelques régions du lithium déposé sont entourées par

des produits de réaction non conducteurs, phénomène appelé encapsulation qui abaisse la capacité de charge et le nombre de cycle de l'électrode (2). Ajoutons à ce problème qu'une partie du lithium déposé réagit avec l'électrolyte pour former une couche passivante. Les caractéristiques des électrodes de lithium sont directement reliées à la présence d'un film protecteur à sa surface et de la composition du film. Les propriétés et la composition du film dépendent de la composition de la solution électrolytique. Cet aspect sera une importante partie de ce mémoire.

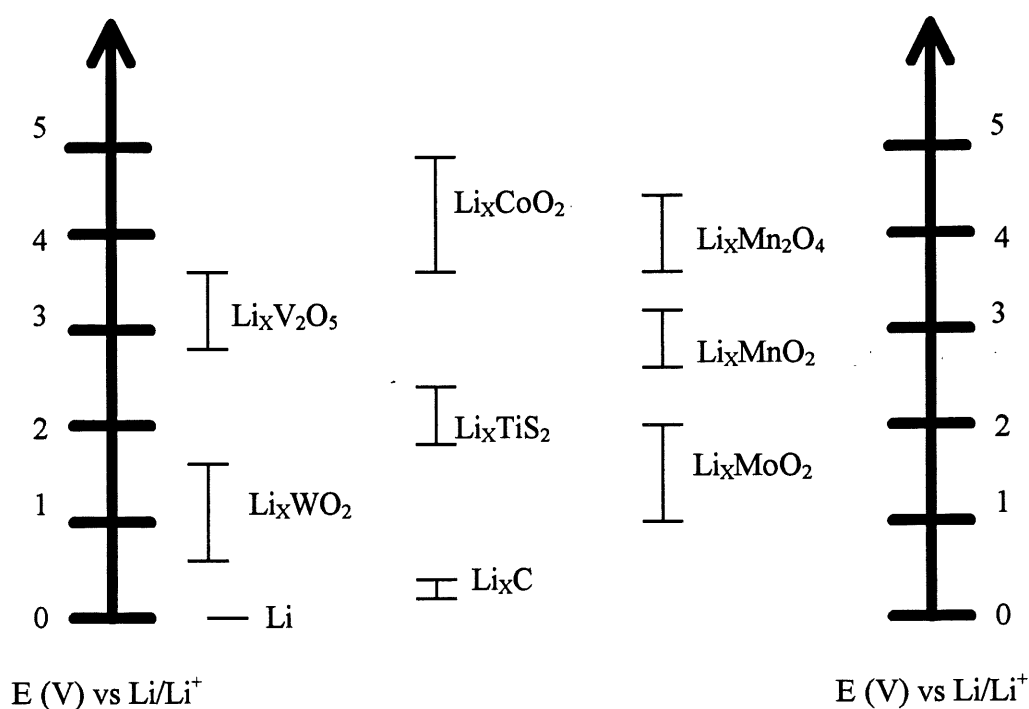


Figure 2. Domaines de potentiels de quelques matériaux de cathode déterminés à partir du lithium métallique (20).

La réactivité du lithium envers l'électrolyte se traduit par un manque de lithium disponible lors du cyclage du système. Par conséquent, le rendement anodique est inférieur. Pour pallier à ce problème, l'accumulateur est construit avec un excès de lithium afin de compenser la perte de capacité d'un cycle à l'autre. L'influence de la composition de l'électrolyte sur la durée de la

cyclabilité avec l'électrode de lithium a fait l'objet de nombreuses investigations. L'une d'entre elles est la forte influence du CO_2 additionné à la solution. Cette réaction diminue l'abaissement de la capacité de charge dû à un changement de la couche passivante, car en présence de CO_2 et d'électrolyte, la couche est constituée principalement de Li_2CO_3 , LiOH et de produits organiques de lithium (2).

En plus de former des couches passivantes, le lithium se dépose de façon dendritique pendant le cyclage. Ces dendrites tendent à induire des courts-circuits en progressant vers la cathode. En utilisant une membrane entre l'anode et la cathode, le court-circuit peut être évité. La nature du séparateur devient essentielle pour réaliser un accumulateur. Le polypropylène microporeux dont le diamètre des pores est très petit ($0,01 \mu\text{m}$) constitue un atout principal pour éviter les courts-circuits provenant des dendrites (1, 3). La formation de dendrites se trouve augmentée dès que la densité de courant de recharge augmente, ce qui entraîne une limitation importante de la vitesse de charge possible. La réactivité du lithium fraîchement déposé (dendrite) s'avère être plus élevée que le lithium massif et la sensibilité à des situations extrêmes (températures élevées) se trouve accentuée. Malgré tous ces points négatifs, l'accumulateur à anode de lithium reste un attrait important pour les densités d'énergie élevées.

La première sous-catégorie des accumulateurs est constituée d'une électrode de LiAl . Cet alliage permet de résoudre partiellement le problème associé à la baisse d'efficacité lorsque l'utilisation de la capacité de la profondeur de cyclage est faible, mais les forces mécaniques de l'alliage durant le cyclage sont insuffisantes, vu le changement prononcé du volume spécifique de l'alliage pendant le cyclage. L'utilisation de métaux lourds dans l'alliage au lithium élimine cette difficulté même si la fraction de lithium dans ces alliages est inférieure à LiAl (21).

Accumulateur à anode d'insertion du lithium.

Pour résoudre le problème de la réversibilité de l'anode de lithium, le concept de l'insertion de l'ion lithium entre deux composés a été imaginé il y a 15 ans sous le nom de "rocking chair".

La capacité spécifique anodique se trouve réduite à cause de la structure hôte. De plus le potentiel électrochimique du lithium dans les composés d'intercalation est supérieur à celui du lithium métallique, ce qui abaisse l'énergie spécifique (20).

Le carbone, qui constitue une alternative pour l'intercalation des ions lithium, est préféré aux alliages d'aluminium et des métaux. Hérold (1, 2) a démontré que le graphite peut être utilisé comme matrice anodique. On propose alors l'insertion du lithium entre les plans du graphite. Ce concept n'a pas été exploité, compte tenu des résultats médiocres dus à la mauvaise réversibilité de la réaction et de la co-insertion du solvant détruisant ainsi la structure du graphite. C'est dans les années 80 que l'intercalation électrochimique réversible dans certains matériaux de carbone, en présence de sel de lithium et de solvants aprotiques, a commencé à se développer. Cependant ce n'est que plus tard et avec la firme Sony que la faisabilité a été démontrée et exploitée. Ce système emploie des composés d'insertion de lithium comme anode et des oxydes comme positive. La figure 3 illustre le principe de l'anode de carbone lithié avec une cathode de type $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

Une des principales caractéristiques du carbone, qui le rend plus performant que les alliages d'aluminium et autres métaux, est l'expansion négligeable du volume spécifique du carbone lithié (2). La formation d'une couche de passivation stable à la surface de l'anode de carbone lithié est la raison du fonctionnement de cette électrode. Cette couche permet le passage de l'ion lithium pendant la charge et la décharge. L'avantage par rapport à une anode de lithium métallique, c'est que la vitesse de charge se trouve grandement améliorée (1 heure par rapport à 8 heures pour le lithium métallique) et on a démontré la possibilité d'une longue durée de cyclage pour des décharges profondes (22, 23).

Durant le processus cathodique, le lithium métallique ne se dépose pas sur l'électrode, mais bien à l'intérieur de la matrice de carbone, ainsi les dendrites sont évitées, prévenant aussi les sites de supercharge. Pour éviter que le carbone lithié réagisse lors de sa mise en forme, on travaille avec les matériaux de type Li_xMO_2 (ou $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) déjà chargés en lithium.

Ainsi, lors de la première charge, le carbone est lithié. Les recherches sont maintenant orientées pour améliorer les caractéristiques des carbones et des électrolytes associés. Le désavantage du carbone lithié est que la capacité spécifique est basse comparativement à celle du lithium métallique.

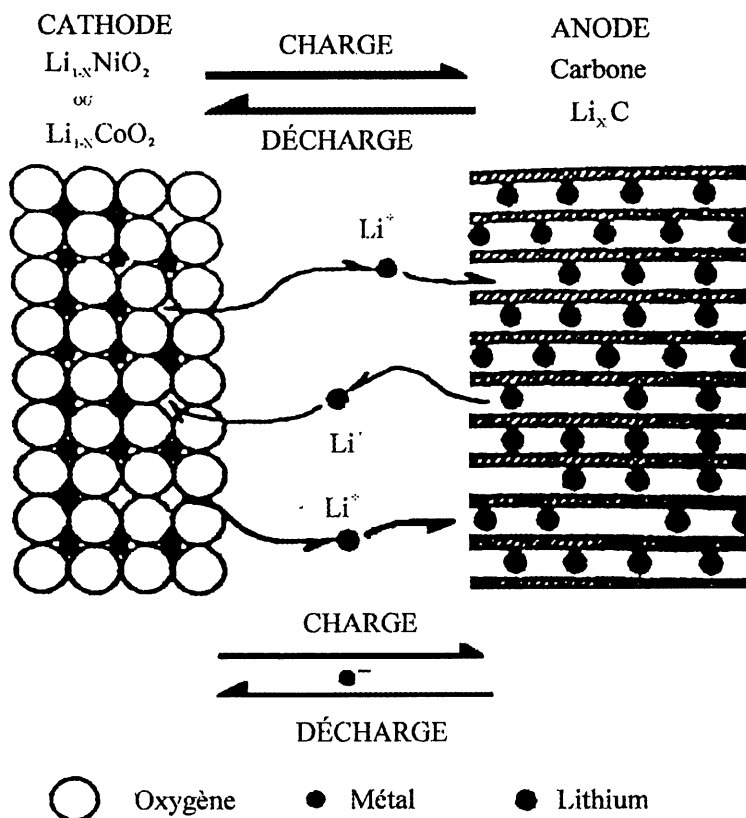


Figure 3. Schéma de la pile secondaire à anode de carbone lithié (1).

Un autre problème de la réversibilité du lithium intercalé est que la profondeur de l'intercalation et l'activité du lithium intercalé dépendent de la nature du carbone, spécialement de sa cristallinité et de son degré de graphitisation (24). À la lueur de plusieurs résultats contradictoires, le meilleur matériau de carbone pour l'intercalation du lithium suggère une structure amorphe, mais la corrélation entre la nature du carbone et sa cristallinité n'est pas encore élucidée (25, 26). L'intercalation du lithium dans le carbone pose des problèmes qui

peuvent être regroupés en deux catégories. La première catégorie inclut les problèmes associés à la thermodynamique du processus d'intercalation, à la cinétique de la diffusion de l'ion lithium dans une phase solide, à la cointercalation du solvant et autres ions provenant de l'électrolyte et finalement à la cinétique de l'incorporation du lithium dans une phase solide (27).

La seconde catégorie comprend des problèmes reliés à l'activité et aux propriétés catalytiques de la surface de carbone. Des études antérieures ont démontré que la surface de carbone agit comme catalyseur dans la réduction de solvants organiques. Durant le premier processus de charge (polarisation cathodique), une quantité considérable d'électricité (20 à 40%) est consommée non pas pour l'intercalation du lithium, mais plutôt pour la réduction de la surface de carbone et principalement la réduction de l'électrolyte (solvant et anion) (2, 28). Les produits de cette réduction forment un mince film sur la surface de l'électrode. Ce film est analogue à celui qui se forme sur la surface de l'anode du lithium métallique et qui empêche par la suite la réduction continue de l'électrolyte. Ce film dépend de la composition de l'électrolyte, en particulier celle du solvant. Toutefois la charge de courant pour les cycles suivant le premier cycle est seulement utilisée pour l'intercalation du lithium.

Les polymères conducteurs comme matériaux pour électrode positive.

Dans les années 80, certaines études mettaient à profit des polymères conducteurs tels le polyacétylène, le polythiophène et le polypyrrole comme matériau dans une électrode positive (2). Ces polymères peuvent intercaler réversiblement l'anion à des potentiels de 2,0 à 3,0 V plus positifs que celui de l'électrode de lithium. Cette idée ne connut pas beaucoup de développement pour plusieurs raisons. La résistance chimique du polymère sous des conditions d'opération est pauvre. Le degré d'intercalation des anions est petit, mais la principale raison est que c'est l'anion et non le cation qui est intercalé. Le procédé de recharge implique que les ions lithium s'incorporent dans la matrice de carbone à l'électrode négative et les anions dans le polymère. Le sel dissous est consommé pendant le procédé. On doit ajouter un excès de volume de la solution, ce qui entraîne une chute de la capacité spécifique.

Accumulateur à électrolyte polymère.

Sachant les normes environnementales et celles de sécurité exigeantes, les problèmes liés aux électrolytes liquides peuvent s'y heurter. On n'a qu'à penser aux fuites pouvant survenir. L'idée d'un électrolyte solide représente la solution à tous les problèmes, mais la difficulté de mettre en forme des matériaux solides a conduit à la notion d'électrolyte souple plus facile pour cette opération. Le développement d'un accumulateur avec un électrolyte polymère solide au lieu d'un électrolyte liquide a pour but d'éviter les fuites de la cellule et de produire une cellule très mince avec une grande surface de travail par unité de volume, ce qui accroît la densité d'énergie volumique et massique (4). Les électrolytes polymères ont l'avantage, par leur élasticité et leur adhérence, de suivre l'évolution des surfaces des électrodes durant le cyclage sans aucune perte de contact électrique. La stabilité électrochimique de l'électrolyte polymère permet l'utilisation d'une vaste gamme de matériaux d'électrodes jusqu'à 4 V. Les électrolytes polymères dont les applications visent même le véhicule électrique ont l'avantage d'obtenir des tensions élevées par le principe des accumulateurs en série.

La conductivité ionique est assurée par l'addition de sel de lithium, le LiClO_4 (29-31), le LiSO_3CF_3 (32, 33) et un nouveau sel le trifluorométhanesulfonimide de lithium (LiTFSI ou $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) (32, 34-36). Les matériaux de départ à base de polyoxyde d'éthylène possédaient une faible conductivité spécifique. Cette conductivité a été fortement augmentée mais elle reste encore trop faible pour l'utilisation à température ambiante. Ce complexe montre une conductivité convenable à des hautes températures. À basse température, l'électrolyte solide se convertit de l'état amorphe à l'état cristallin (vitrification) et sa conductivité s'abaisse de façon très marquée à des niveaux inacceptables (2). Les efforts sont maintenant focalisés pour augmenter la conductivité de l'électrolyte solide à basse température et à température ambiante. L'addition de solvants organiques aprotiques comme plastifiants a permis d'atteindre l'ordre de grandeur des conductivités obtenues avec des électrolytes liquides. Les plastifiants doivent avoir une grande constante diélectrique et une basse pression de vapeur. Le problème avec la plastification du polymère réside dans la diminution des forces mécaniques du polymère.

Les résultats obtenus avec le polyacrylonitrile et le chlorure de polyvinyle plastifiés avec des solutions de sel de lithium dans l'éthylène carbonate, le propylène carbonate ou la γ -butyrolactone sont très encourageants, car la conductivité spécifique passe de $2,0 \times 10^{-3}$ à $2,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pour une température variant de 20 à - 40°C (2).

Il existe une nouvelle avenue dans le domaine des électrolytes polymères, celle des gels. Ce sont des polymères dans lesquels on a ajouté une quantité considérable de plastifiants (environ 50%). Le polymère joue en quelque sorte le rôle d'une éponge. Ce système possède les caractéristiques d'un électrolyte solide à l'échelle macroscopique mais les propriétés d'un électrolyte liquide à l'échelle microscopique. La conductivité d'un gel polymère est plus grande que celle d'un polymère sec ou plastifié, la conductivité d'un liquide étant toujours plus grande que celle d'un solide (4).

L'électrolyte polymère organique solide proposé par Michel Armand était composé de polyoxyde d'éthylène (POE) complexé par un sel de lithium (4, 5), le projet avait pour but la réalisation d'accumulateurs à haute densité d'énergie. En 1985, l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) démontrait la faisabilité de ce concept par un projet conjoint avec le Laboratoire d'Ionique et d'Électrochimie du Solide de Grenoble et la Société Nationale ELF Aquitaine (France) (4, 35). Depuis ce temps, Hydro-Québec est devenu un chef de file dans le domaine des piles au lithium à électrolyte polymère. Le projet ACEP (ACcumulateur à Électrolyte Polymère) d'Hydro-Québec comporte différents aspects, entre autre la conception de piles secondaires de 4 V à électrolyte polymère solide pour des utilisations à basse température ($\leq 25^\circ\text{C}$). Sachant que la conductivité de l'électrolyte polymère chute à basse température et que le polymère passe de l'état amorphe à celui de cristallin, l'utilisation d'additifs liquides ou plastifiants est considérée. Le polymère possède une température de transition vitreuse (T_g) et un point de fusion qui est fonction de la nature intrinsèque du polymère. Au dessus du point de fusion, le polymère est amorphe et il atteint son maximum de conductivité comme polymère sec, c'est-à-dire sans l'ajout de plastifiant. Le polymère est dans un état où les chaînes de son squelette sont en mouvement. C'est en quelque sorte, à l'échelle

microscopique, un liquide visqueux qui peut transporter les ions. Lorsque la température s'abaisse, le mouvement des chaînes du polymère est de plus en plus difficile, car le caractère cristallin du polymère devient de plus en plus important. La conductivité des ions dans ce milieu diminue. Si la température chute en dessous de la T_g , il s'effectue une métamorphose du polymère et celui-ci devient complètement cristallin. Le mouvement des chaînes est stoppé et la conductivité des ions devient presque nulle. Le polymère se comporte comme un solide à l'échelle microscopique. Le rôle du plastifiant est d'abaisser la T_g du polymère ou d'augmenter le caractère amorphe du polymère, ce qui permet le mouvement des chaînes et améliore la conductivité de l'électrolyte à basse température.

Le projet ACEP touche plusieurs domaines et comprend une multitude de systèmes de piles au lithium qui diffèrent entre eux par le choix de l'électrolyte, de l'anode ou de la cathode. Les recherches sont orientées sur ces trois composantes de la pile. Pour la conception des piles au lithium à 4 V à électrolyte polymère pour basse température, la recherche et l'énergie ont été concentrées sur l'électrolyte. De nouveaux solvants organiques aprotiques polaires sont à la base de ce travail. Ces solvants peuvent être utilisés comme plastifiants dans les électrolytes polymères ou utilisés comme simples solvants dans des systèmes à électrolyte liquide pour constituer une pile au lithium. Les solvants recherchés devraient avoir les caractéristiques suivantes : l'additif utilisé dans les piles au lithium doit être le plus inerte possible dépendamment des constituants de la pile, c'est-à-dire inerte par rapport au matériau actif qui compose la cathode et surtout par rapport à l'anode qui est constituée de lithium métallique. Ce plastifiant doit posséder une large fenêtre de potentiels et doit être stable électrochimiquement dans le potentiel désiré, tant en réduction qu'en oxydation, soit 0 à 4,5 V vs Li/Li^+ . Il doit pouvoir dissoudre une bonne quantité de sel de lithium et avoir une conductivité comparable aux solvants communément utilisés. Lorsqu'il est employé comme plastifiant au polyoxyde d'éthylène (POE), il doit être un plastifiant peu volatil capable d'améliorer la conductivité à basse température.

Hydro-Québec a investi dans la recherche de nouveaux solvants organiques pouvant jouer le rôle de plastifiant du POE. L'utilisation de la N, N, N', N'-tétraéthylsulfamide (TESA) récemment trouvée, semble prometteuse. Ce solvant est stable chimiquement d'après des études démontrant sa stabilité envers les bases fortes et les nucléophiles (37, 38). La TESA satisfait bien les conditions environnementales et sécuritaires. Bien que la TESA possède une grande stabilité chimique, cet additif doit répondre à quelques exigences pour pouvoir être employé dans les accumulateurs 4 V à basse température. Il doit être stable électrochimiquement de 0 à 4 V, autant en oxydation qu'en réduction. La stabilité avec l'anode de lithium et la cathode est importante. La conductivité et la solubilité du sel de lithium doivent aussi être acceptables à basse température. Des études ont démontré que la TESA utilisée en faible quantité est un bon plastifiant pour les accumulateurs à électrolyte polymère et ce solvant satisfait aux exigences énumérées plus haut (35, 36).

Les résultats de ces recherches ont ouvert une nouvelle avenue, celle de l'étude d'une nouvelle famille de sulfamides qui pourront être utilisée soit comme solvants aprotiques pour les piles au lithium ou comme plastifiants pour les piles au lithium à électrolyte polymère. Dans cette optique, la modification de la TESA par substitution d'un ou de plusieurs groupements éthyles par un méthyle ou méthoxyéthyle a été entreprise (39, 40). Ceci donne lieu à une multitude de nouveaux solvants potentiels répertoriés à l'annexe A. Dans ce travail, les résultats obtenus avec les dérivés synthétisés seront comparés à la TESA. Parallèlement, quelques solvants appartenant à une autre catégorie ont aussi fait l'objet de notre étude. Ce sont les n-éthylène glycol diméthyle éther aussi appelés glymes ou nEGDME (voir annexe A).

Le choix d'un sel de lithium pour une pile rechargeable est basé sur plusieurs caractéristiques. Il doit être compatible avec le lithium métallique et les matériaux de cathode, avoir une conductivité spécifique égale ou plus grande que $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ et posséder une bonne efficacité autant en charge qu'en décharge, ce qui permettra au système d'atteindre quelques centaines de cycles. L'utilisation du sel de lithium doit être sécuritaire et non toxique. Les sels de lithium les plus utilisés et étudiés, employés dans les piles au lithium, sont l'hexafluoroarsenate de lithium

(LiAsF_6), le perchlorate de lithium (LiClO_4) et l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Ils sont utilisés pour leur compatibilité avec les métaux actifs qui composent la cathode, avec le lithium métallique et avec la plupart des solvants non-aqueux, ce qui leurs confèrent une stabilité relative. Ces sels sont disponibles commercialement, toutefois ils ne sont pas tous appropriés dans les piles secondaires. Le LiAsF_6 est onéreux et peut libérer des composés d'arsenic très toxiques. Des risques d'explosion surviennent avec l'emploi du LiClO_4 et l'efficacité des processus de charge et de décharge, avec des solutions de LiClO_4 contenant des solvants comme les carbonates d'alkyls et des éthers, est trop faible pour l'utilisation dans les piles au lithium secondaires (35). Parmi les nombreux sels de lithium existant, le bis(trifluorométhanesulfone) imidure de lithium (LiTFSI) (voir structure en annexe A), largement utilisé aujourd'hui, a marqué un intérêt considérable dans le domaine des batteries. Ce sel offre une plus grande conductivité que le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) et est assez stable et sécuritaire (41). De plus le LiTFSI possède un squelette qui ressemble à celui des sulfamides. Cette similarité pourrait être intéressante du point de vue de la conductivité et du comportement électrochimique. Tout en long de ce mémoire, les électrolytes seront composés de solvants provenant soit des sulfamides ou des glymes et de LiTFSI comme sel de lithium. Le sens de ce mémoire comporte différents aspects se rejoignant entre eux. Le but ultime en est de faire ressortir des solvants qui répondent à tous les critères déjà établis, en vue d'être utilisés comme plastifiants dans une pile secondaire de 4 V à électrolyte polymère, pour des utilisations à basse température. Un des buts de ce travail consiste à déterminer la stabilité électrochimique des différents électrolytes. Les sulfamides et les glymes seront à l'étude. La détermination de la fenêtre de potentiels constitue un critère important pour l'acceptation d'un solvant dans un système où celui-ci doit être inerte sur plus de 4 V. La voltampérométrie cyclique à balayage sera utilisée pour déterminer le comportement électrochimique des électrolytes.

Un autre objectif important de ce travail consiste à déterminer la stabilité chimique des électrolytes envers les constituants d'une pile rechargeable, mais plus spécifiquement envers le lithium métallique. Il est connu que lorsque le lithium métallique est en contact avec un électrolyte liquide, il se forme, après réaction, une couche de passivation. Cette couche de

passivation forme l'interface. L'interface est la région séparant les différentes phases, soit le lithium métallique (phase solide) et l'électrolyte (phase liquide). C'est la nature et la stabilité de cette interface qui motivent le développement des piles au lithium. La composition de l'interface dépend de la réactivité de l'électrolyte envers le lithium métallique. Les recherches sont axées vers des systèmes dont la réactivité est limitée ou contrôlée et qui se stabilise avec le temps.

La stabilité chimique de l'interface lithium/électrolyte sera étudiée par la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique à courant alternatif (42-47). Par cette technique, il sera possible de suivre l'évolution dans le temps de l'interface lithium/électrolyte. De plus cette technique permet de représenter l'interface selon un circuit électrique équivalent. Ce circuit électrique donne un sens physique aux mesures d'impédance. On peut ainsi trouver des résistances et des capacités qui caractérisent l'interface. La stabilité chimique est directement liée à la nature de l'électrolyte. La dégradation de l'électrolyte forme des produits qui constituent les films passivants. La caractérisation de ces films devient nécessaire quoique difficile et complexe. Connaître la porosité, la densité, l'épaisseur et surtout la composition de ces produits qui constituent l'interface devient impératif. On cherche aussi à connaître les mécanismes de dégradation des électrolytes. La compréhension et la détermination de ces propriétés permettront de mieux cerner les nouveaux électrolytes potentiels pour des applications aux piles au lithium.

Les techniques utilisées pour la caractérisation physique de l'interface sont, premièrement la spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS) qui permet d'identifier les principaux éléments s'y retrouvant, connaître leur niveau d'oxydation et d'identifier les différentes liaisons chimiques impliquées. Cette technique couplée à un canon ionique permet d'obtenir un profil en profondeur des différentes espèces en vue de l'évaluation de la nature de l'interface. La deuxième technique est le microscope électronique à balayage (MEB) qui permet de visualiser la surface de l'interface. Cette analyse fournit une information qualitative et générale de l'état de la surface.

Simulant leurs comportements face au lithium métallique, les électrolyses au potentiel de réduction des solvants serviront à élucider les mécanismes de dégradation des solvants. Dans la dernière partie de ce travail, nous analyserons l'influence du cyclage sur l'interface de plusieurs systèmes en utilisant la chronopotentiométrie cyclique. En couplant les analyses de surface avec les résultats d'impédance, nous tâcherons de déterminer la nature chimique et le comportement électrochimique de l'interface d'une nouvelle famille d'électrolytes à base de sulfamides.

CHAPITRE 1

CONCEPTS ET PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISÉES

Depuis plusieurs années, des études par spectroscopie d'impédance ont été entreprises pour percer le mystère de l'interface lithium/électrolyte. L'approximation des données expérimentales d'impédance est possible grâce au circuit électrique équivalent. Chaque spectre expérimental peut être approximé par plusieurs circuits analogues. Par contre, chaque circuit analogue représente différentes surfaces au sens physique et chimique. Une des difficultés de la spectroscopie d'impédance électrochimique, réside du fait que l'on ne peut pas prouver avec certitude le choix du circuit électrique équivalent en utilisant seulement cette technique. Le choix du modèle approprié repose sur une étude rigoureuse par des techniques d'analyses de surface tel XPS, FTIR, etc., qui fournissent des données physiques de l'interface. La spectroscopie d'impédance est une technique complémentaire. En unissant la spectroscopie d'impédance avec les données physiques, le choix du modèle de circuits équivalents s'avère beaucoup plus vraisemblable.

Plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'étude complexe de la spectroscopie d'impédance et plusieurs théories en sont déduites (41-47). Toutes ces théories ne sont pas validées avec certitude. Par contre l'équipe de recherche de Aurbach (42, 47) suggère un modèle simple et général qui représente l'interface lithium/électrolyte. Ce modèle est proposé à l'aide d'études par spectroscopie d'impédance électrochimique et de techniques d'analyses de surface comme XPS, AES, SIMS (47-50), techniques qui sont couplées à un canon ionique pour l'étude en profondeur. Cette étude s'applique aux systèmes composés de solvants d'alkyl de carbonate (PC, EC) ou d'éthers (THF, 2Me-THF, DN) avec différents sels de lithium (LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 et LiBF_4). Dans ces travaux, le lithium métallique frais est mis en contact avec l'électrolyte pendant plusieurs heures ou jours sous des conditions de stockage, c'est-à-dire

dans des conditions de vieillissement sans cyclage et des mesures d'impédance sont prises à des intervalles de temps précis pour mesurer l'évolution de l'interface.

Après de nombreuses simulations, le modèle proposé consiste en un circuit de type " Voigt " composé de cinq circuits ($R // C$) (résistance en parallèle avec la capacité) en série et dont un contient un élément du type " Warburg ". Ce circuit représente une interface composée de différentes couches. Le lithium métallique réagirait avec l'électrolyte pour former quatre films de composition chimique différente. La figure 4 représente l'association du circuit équivalent avec la représentation physique de l'interface (42).

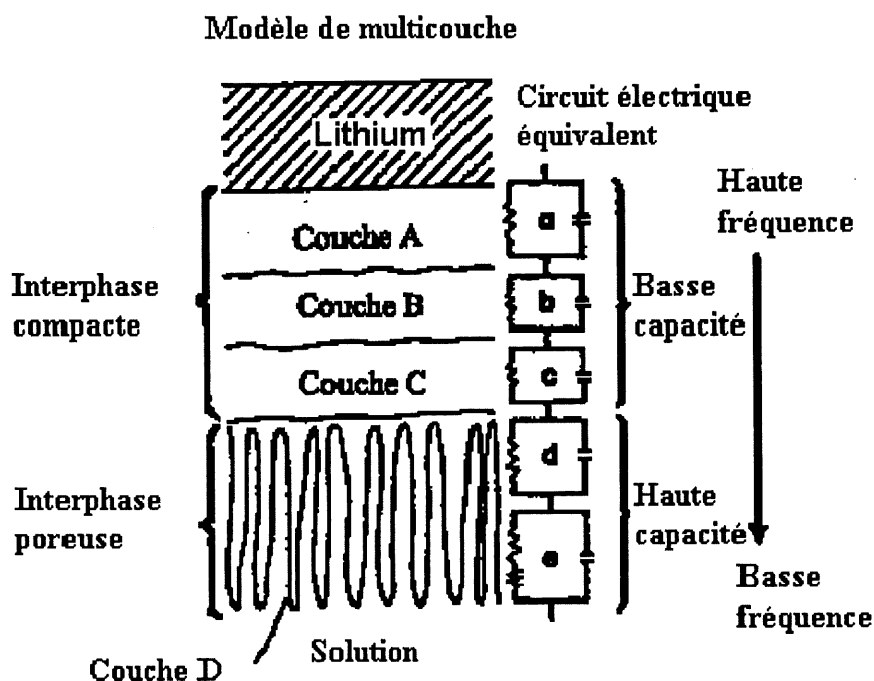


Figure 4. Schéma du modèle de multicouche de l'interface lithium/électrolyte, de la division des couches et du circuit électrique équivalent (42).

Le modèle du circuit analogue, associé à la réactivité des nouveaux électrolytes d'Hydro-Québec envers le lithium métallique que nous proposons, ressemble à celui à la figure 4. Les

systèmes dans notre étude diffèrent de ceux des études antérieures. L'étude avec les sulfamides et les glymes en présence de LiTFSI a été réalisée dans des conditions de stockage de la pile. Le modèle est simple et général et représente aussi bien les sulfamides que les glymes. Il consiste en trois circuits ($R // EPC$) (résistance en parallèle avec l'élément de phase constante) en série. Le modèle proposé à la figure 5 diffère de celui à la figure 4 par l'ajout d'un élément de phase constante à la capacité. De plus, ce modèle comporte trois films à la surface du lithium au lieu de quatre. L'élaboration du choix de ce nouveau modèle va être détaillée dans les prochaines sections et au chapitre 4.

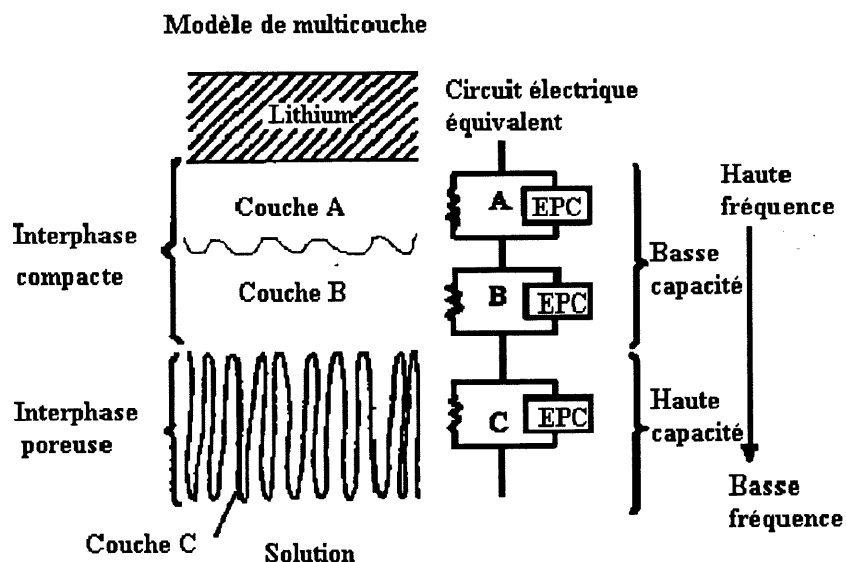


Figure 5. Schéma du nouveau circuit électrique équivalent qui représente l'interface lithium/électrolyte.

Ce modèle est validé à l'aide de nos résultats de spectroscopie d'impédance, de ceux du XPS et ceux du MEB. La compréhension de la réactivité chimique est essentielle afin de mieux cerner, prédire ou proposer de nouveaux solvants potentiels pour les piles au lithium.

1.1 Principe de l'impédance électrochimique d'électrode solide et justification du modèle de circuits équivalents employé pour l'approximation.

Le choix d'un modèle de circuits équivalents s'avère très important voir crucial pour interpréter correctement les résultats d'impédance électrochimique obtenus. C'est à partir de ce modèle qu'on peut introduire d'importantes erreurs et ne pas représenter la réalité du système étudié.

Nous avons élaboré deux modèles de circuits équivalents possibles. Nos modèles sont inspirés d'études antérieures (42), mais ils comportent quelques modifications et améliorations. Malgré tout, ces deux modèles représentent une interface physiquement et chimiquement différente. Une partie de ce chapitre se veut une analyse systématique, stratégique et statistique pour choisir entre les deux modèles que nous avons construits, celui qui représente le plus la réalité. Le modèle choisi sera utilisé pour l'approximation des données expérimentales obtenues par impédance électrochimique. Dans ce chapitre, le choix entre nos deux modèles repose strictement sur l'analyse tirée par le traitement mathématique des mesures d'impédance électrochimique. À la section 4.1.5 du chapitre 4, nous discuterons et nous comparerons notre modèle choisi à celui de la littérature et nous expliquerons pourquoi nous avons apporté des modifications bien spécifiques. De plus, nous allons appuyer le choix de ce modèle avec des mesures spectroscopiques.

1.1.1 Définition des modèles de circuits équivalents construits.

Dans cette section, nous allons définir chaque modèle de circuits équivalents. Nous allons énumérer chaque composante de chaque modèle et nous allons aussi expliquer quelle composante est associé à quelle partie ou processus dans l'interface. Ces modèles basés sur ceux de MacDonald (51) ont été adapté et écrit par le Pr. Andrzej Lasia (Sherbrooke).

1.1.1.1 Modèle de circuits équivalents avec EPC en série.

Nous suggérons un nouveau modèle de circuits équivalents avec EPC en série. Le modèle est illustré à la figure 6 et il est basé sur le concept de formation de plusieurs couches à la surface du lithium métallique. Dans ce nouveau modèle, nous avons introduit l'élément de phase constante (EPC) au lieu de la capacité simple, ce qui est plus représentatif pour des électrodes solides qui possèdent une certaine porosité. Les conditions idéales d'homogénéité de surface ne sont rencontrées que pour des électrodes de mercure, qui possèdent une surface parfaitement lisse et homogène. Pour des électrodes solides, il y a plutôt une distribution des propriétés microscopiques causée par des défauts de surface et des différences de composition et de stœchiométrie. Généralement, une inclinaison du spectre d'impédance est alors observée et est reliée à la distribution de courant causée par ces inhomogénéités (35). Cet angle d'inclinaison est constant et ne dépend pas de la fréquence ω . Pour tenir compte de cet effet, on remplace la capacité pure de la double couche par le paramètre T exprimé en $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ et un angle de phase ϕ invariable avec ω .

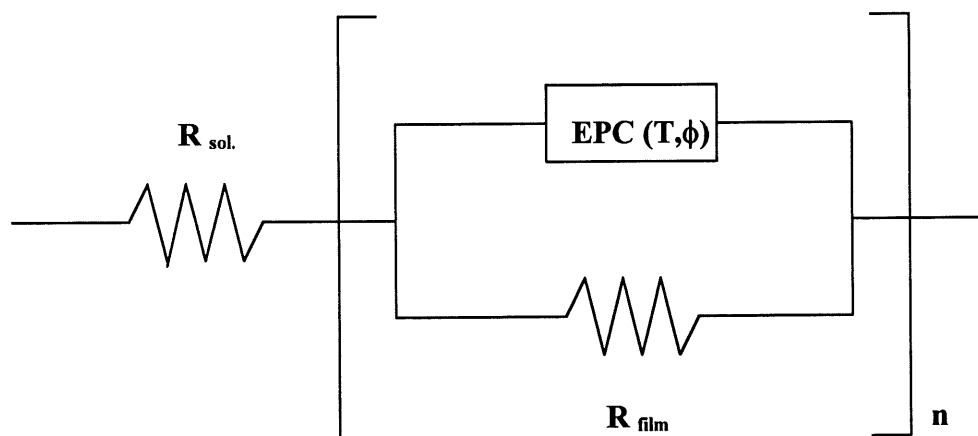


Figure 6. Schéma du modèle de circuits équivalents avec EPC en série.

Le modèle de circuits équivalents de type " Voigt " comporte des circuits ($R // EPC$) (résistance en parallèle avec le EPC) en série entre eux et avec la résistance de la solution. Le circuit ($R // EPC$) est associé à la présence d'un film à la surface du lithium métallique. Si l'interface du lithium est composée de plusieurs films, alors il est possible d'isoler plusieurs constantes de temps et de les associer à plusieurs circuits ($R // EPC$) en série entre eux dans le modèle de circuits équivalents. Chaque circuit ($R // EPC$) peut représenter un film bien précis. Finalement pour compléter le circuit, on ajoute la résistance de la solution. Ce modèle de circuits équivalents est présenté de façon générale, cependant dans cette analyse, nous allons déterminer le nombre de circuits ($R // EPC$) nécessaire pour bien représenter l'interface.

1.1.1.2 Modèle de circuits équivalents avec EPC en parallèle.

Le deuxième modèle est un circuit équivalent avec EPC en parallèle. En fait, on appelle ce modèle EPC en parallèle, mais il faut souligner que c'est seulement le premier circuit ($R // EPC$) qui est en parallèle avec les autres circuits ($R // EPC$) qui suivent. On remarque qu'à partir du deuxième circuit ($R // EPC$), les autres sont en série entre eux.

Le modèle est illustré à la figure 7 et il est basé sur le concept de formation d'une couche à la surface du lithium métallique et de réactions faradiques qui se produisent en même temps. Les réactions faradiques possèdent une constante de transfert de charge qui influence la réponse lors de l'analyse d'impédance électrochimique. Dans ce nouveau modèle, nous avons aussi introduit l'élément de phase constante (EPC) dans la capacité, ce qui est plus représentatif pour des électrodes solides qui possèdent une certaine rugosité et/ou porosité.

Le premier circuit ($R // EPC$) est associé à la présence d'un film à la surface du lithium métallique. Les autres circuits ($R // EPC$) qui sont en série entre eux, mais en parallèle avec le premier circuit ($R // EPC$), sont attributés à une réaction faradique spécifique. Finalement pour compléter le modèle, on ajoute la résistance de la solution. Ce modèle est présenté de façon

générale, cependant dans cette analyse, nous allons déterminer le nombre de circuits ($R // EPC$) et de réactions faradiques qui représentent l'interface.

La comparaison de ces deux modèles représente deux processus qui peuvent logiquement se produire à l'interface, soit la limitation de la résistance du système due à la formation de plusieurs films ou l'impédance d'un film global qui englobe tous les films et limitée aussi par des réactions faradiques qui se passent à l'interface.

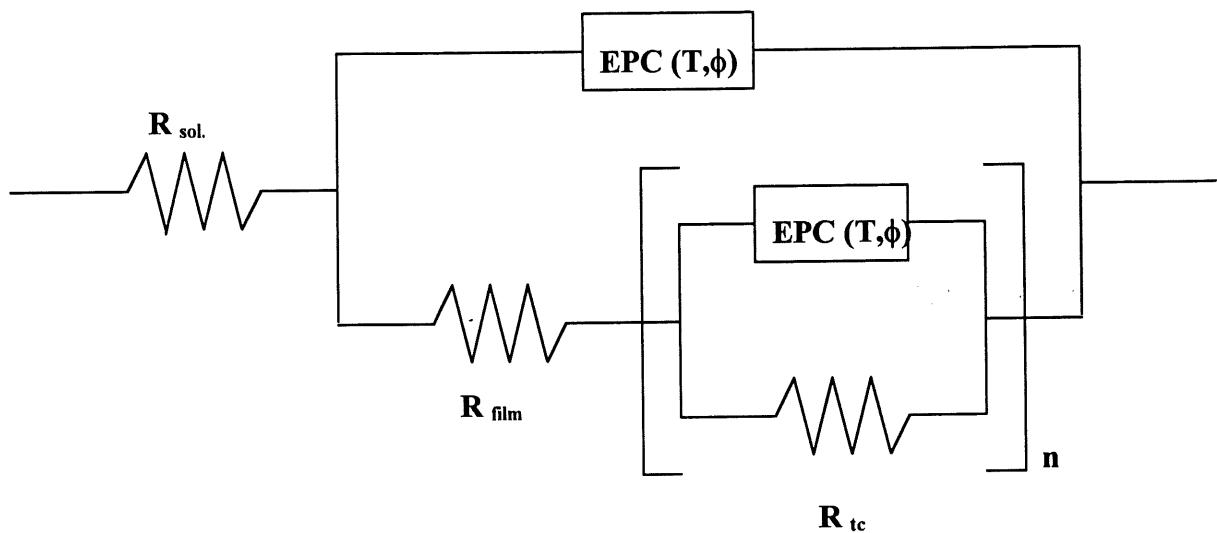


Figure 7. Schéma du modèle de circuits équivalents avec EPC en parallèle.

1.1.2 Choix du modèle.

Après plusieurs approximations, manipulations mathématiques, comparaisons de résultats d'approximation et de tests pour justifier l'ajout de paramètres et ce pour plusieurs systèmes Li/solvant-LiTFSI 0,37 M, nous avons obtenu pour chaque modèle, le meilleur circuit équivalent.

Pour le modèle de circuits équivalents à EPC en série, nous avons déterminé que le circuit équivalent à trois EPC est celui qui obtient la meilleure approximation. Ce circuit est présenté à la figure 8 et il est composé de la résistance de la solution en série avec trois circuits ($R \parallel \text{EPC}$) qui sont en série entre eux. Ces circuits ($R \parallel \text{EPC}$) sont composés d'un EPC en parallèle avec la résistance d'un film. Le EPC est composé d'un paramètre T et d'un angle de phase ϕ ($0 < \phi < 1$). La meilleure approximation est obtenue lorsque les dix paramètres sont libres.

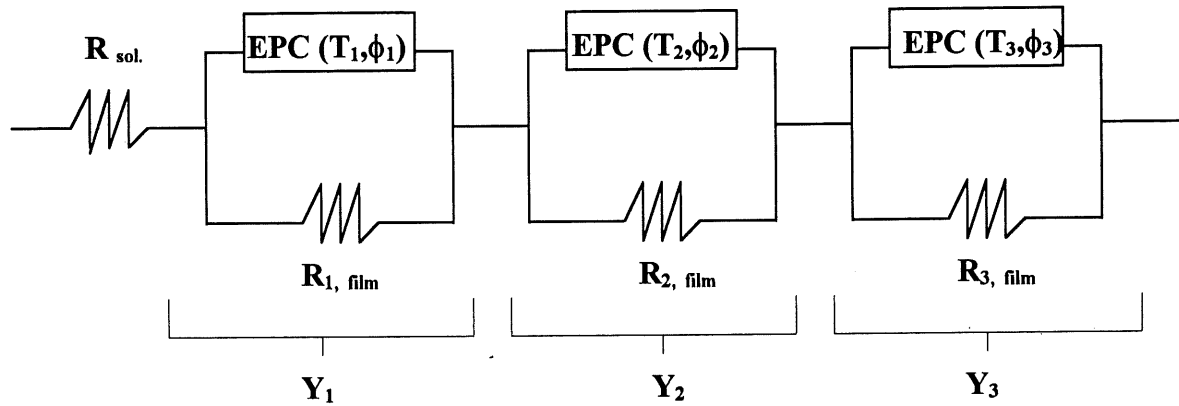


Figure 8. Schéma avec les composantes électriques du circuit équivalent qui donne la meilleure approximation avec le modèle de circuits équivalents à EPC en série.

L'impédance totale du circuit se décrit mathématiquement comme suit :

$$Y_1 = T_1(j\omega)^{\phi_1} + \frac{1}{R_1} \quad [1.1]$$

$$Z_1 = \frac{1}{\left[T_1(j\omega)^{\phi_1} + \frac{1}{R_1} \right]} \quad [1.2]$$

$$Y_2 = T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \quad [1.3]$$

$$Z_2 = \frac{1}{\left[T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right]} \quad [1.4]$$

$$Y_3 = T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \quad [1.5]$$

$$Z_3 = \frac{1}{\left[T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right]} \quad [1.6]$$

$$Z_T = R_{sol.} + Y_1 + Y_2 + Y_3 \quad [1.7]$$

$$Z_T = R_{sol.} + \frac{1}{\left[T_1(J\omega)\phi_1 + \frac{1}{R_1} \right]} + \frac{1}{\left[T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right]} + \frac{1}{\left[T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right]} \quad [1.8]$$

Où Y_1, Y_2 et Y_3 sont les admittances de chaque circuit (R // EPC) du circuit équivalent. Z_1, Z_2 et Z_3 sont les impédances de chaque circuit (R // EPC) et Z_T est l'impédance totale du circuit équivalent

Pour le modèle de circuits équivalents à EPC en parallèle, nous avons déterminé que le circuit à trois EPC est celui qui obtient la meilleure approximation. Ce circuit est présenté à la figure 9 et il est composé de la résistance de la solution en série avec le premier circuit (R // EPC). Ce premier circuit (R // EPC) est en parallèle avec les deux autres circuits (R // EPC), cependant les deux derniers circuits (R // EPC) sont en série entre eux. Ces deux derniers circuits sont composés d'un EPC en parallèle avec la résistance de transfert de charge. Le EPC est composé

d'un paramètre T et d'un angle de phase ϕ ($0 < \phi < 1$). La meilleure approximation est obtenue lorsque les dix paramètres sont libres. Il faut mentionner que l'approximation avec le circuit à EPC en parallèle est plus difficile à obtenir, car il arrive que les résultats de quelques mesures d'impédance dans une série de mesures divergent de la tendance moyenne. Il est à noter que les modèles des circuits équivalents illustrés aux figures 8 et 9 sont mathématiquement équivalents.

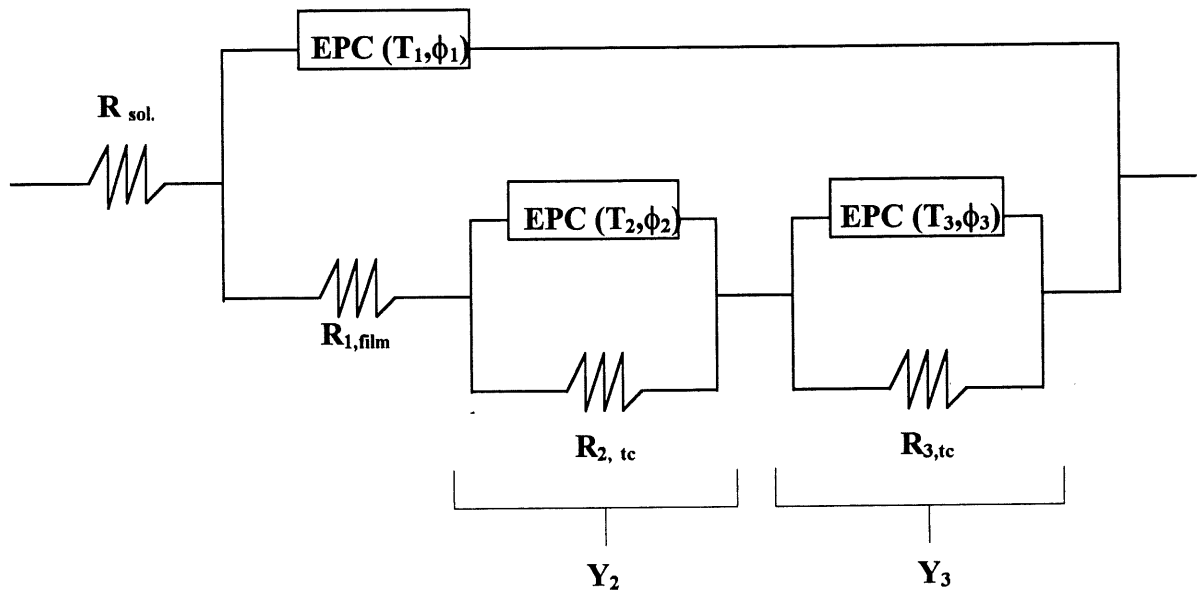


Figure 9. Schéma avec les composantes électriques du circuit équivalent qui donne la meilleure approximation avec le modèle de circuits équivalents à EPC en parallèle.

L'impédance totale du circuit se décrit mathématiquement comme suit :

$$Y_2 = T_2(J\omega)^{\phi_2} + \frac{1}{R_2} \quad [1.9]$$

$$Z_2 = \frac{1}{\left[T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right]} \quad [1.10]$$

$$Y_3 = T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \quad [1.11]$$

$$Z_3 = \frac{1}{\left[T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right]} \quad [1.12]$$

$$Z_i = R_1 + Z_2 + Z_3 = R_1 + \frac{1}{\left[T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right]} + \frac{1}{\left[T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right]} \quad [1.13]$$

$$Y_i = \frac{1}{R_1 + \frac{1}{\left(T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right)} + \frac{1}{\left(T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right)}} \quad [1.14]$$

$$Y_{ii} = T_1(J\omega)\phi_1 + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{\left(T_2(J\omega)\phi_2 + \frac{1}{R_2} \right)} + \frac{1}{\left(T_3(J\omega)\phi_3 + \frac{1}{R_3} \right)}} \quad [1.15]$$

$$Z_{ii} = \frac{1}{T_1(J\omega)\phi_1 + \frac{1}{\left[R_1 + \frac{1}{\left(T_2(J\omega)\phi_2 \right)} + \frac{1}{\left(T_3(J\omega)\phi_3 \right)} \right]}} \quad [1.16]$$

$$Z_T = R_{sol.} + \frac{1}{T_1(j\omega)\phi_1 + \frac{1}{\left[R_1 + \frac{1}{T_2(j\omega)\phi_2} + \frac{1}{T_3(j\omega)\phi_3} \right]}} \quad [1.17]$$

Où Y_2 et Y_3 sont les admittances des deux derniers circuits (R // EPC) du modèle de circuits équivalents. Z_2 et Z_3 sont les impédances de chaque circuit (R // EPC) et Z_T est l'impédance totale du circuit équivalent. Y_i , Y_{ii} , Z_i et Z_{ii} sont des admittances et des impédances intermédiaires pour arriver à exprimer Z_T .

1.1.3 Cheminement utilisé pour déterminer le meilleur modèle de circuits équivalents.

Premièrement le système possède deux électrodes de lithium, lorsqu'on prend la mesure d'impédance, on prend l'impédance des deux électrodes de lithium. Or, on veut la réponse d'une seule interface, mais il est impossible d'isoler une seule électrode dans notre cellule à deux électrodes. En fait, il aurait été possible avec un système à trois électrodes (contenant une électrode de référence), mais à cause de contraintes techniques, nous avons dû travailler avec un système à deux électrodes. La réponse finale contient la contribution des deux électrodes qui ont la même surface géométrique. En assumant que les deux interfaces interagissent de la même façon sur la mesure de l'impédance, on rapporte les valeurs d'impédance en $\Omega \text{ cm}^2$ où cm^2 considère la surface géométrique d'une seule électrode.

Les données de la mesure d'impédance sont transformées en format ASCII et disposées en trois colonnes: fréquence, partie réelle et partie imaginaire, pour les traiter avec le programme d'approximation des courbes. Le programme (LEVM Complex Nonlinear Least Squares (CNLS) fitting program) utilisé pour l'approximation des courbes d'impédance a été conçu par J. Ross Macdonald (51) à l'Université de la Caroline du Nord. Il est conçu pour manipuler jusqu'à 150 valeurs variables indépendantes (fréquence, réel, imaginaire) et il peut aussi

manipuler un maximum de 18 paramètres libres en même temps. Le but de la procédure de l'approximation des moindres carrés est de trouver un ensemble de paramètres P, lequel minimisera la somme (52) :

$$S = \sum_{j=1}^M \left\{ w_j' [Z_j' - Z_{j,calc}']^2 + w_j'' [Z_j'' - Z_{j,calc}'']^2 \right\} \quad [1.18]$$

Où Z_j' et Z_j'' sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance expérimentale à la fréquence w_j , $Z_{j,calc}'$ et $Z_{j,calc}''$ sont les valeurs calculées du modèle choisies, w_j' et w_j'' sont les poids statistiques des données et la sommation s'effectue pour toutes les fréquences utilisées dans l'expérience. La somme est reprise de 1 à M, où M est le nombre total de points de données. w_j est le poids associé au j ième point. Z_j est la valeur du j ième point d'une donnée à être approximée. $ZC_j(P)$ est la valeur de la fonction d'approximation calculée conduisant à l'ensemble des paramètres P. Les données complexes peuvent être approximées en utilisant cette technique par un simple échelon des données réelles et imaginaires dans un fichier, lequel est deux fois la grosseur du nombre de points de données. Donc s'il y a M points d'une donnée, le premier élément du fichier de données va contenir la composante réelle du premier point d'une donnée, ensuite le M+1 élément va contenir la composante imaginaire du premier point d'une donnée. La fonction de pondération w_j est calculée à partir de l'incertitude du j ième point d'une donnée.

$$w_j = 1/[RW(j)]^2 \quad [1.19]$$

Le programme permet plusieurs façons de compiler $RW(j)$. Il peut être réglé à l'unité. Il peut être réglé à la valeur d'un point d'une donnée ajustée à une quelconque puissance arbitraire. Il peut être entré séparément ou il peut être compilé dynamiquement. Avant d'utiliser le programme, il faut ajuster le fichier des paramètres de départ (INFL). Celui-ci est composé de plusieurs fonctions qui possèdent plusieurs options, des paramètres du modèle du circuit équivalent et des données expérimentales en ASCII selon la fréquence correspondante. Vous

trouverez à l'annexe B, les conditions d'opération du programme jugées optimales. Dans cette annexe, on décrit les différents choix d'options pour chaque fonction et on explique l'ajustement utilisé des 24 différentes fonctions pour nos mesures d'impédance électrochimique. Ces fonctions sont très importantes, elles contiennent toutes les possibilités du programme en relation direct avec le modèle de circuit équivalent utilisé.

Lorsque les fonctions sont ajustées et qu'on attribue un modèle de circuit équivalent au programme, il faut ensuite donner des valeurs de départ des paramètres du circuit équivalent, c'est-à-dire donner des valeurs de départ de résistances R , de paramètres T et d'angles de phase ϕ afin d'approximer les courbes en plan complexe (Nyquist) et Bode (angle de phase) obtenues lors des mesures d'impédance électrochimique. On a le choix de fixer la valeur qu'on attribue à un paramètre de départ ou de le laisser libre. Lorsque la valeur d'un paramètre est fixée, le programme utilise la valeur fixée pour approximer la courbe en plan complexe (Nyquist) et Bode (angle de phase). Dans le cas contraire, la valeur est trouvée par itération. Les mesures d'impédance électrochimique de nos systèmes Li/solvant-LiTFSI 0,37 M sont toujours exprimées en plan complexe (Nyquist) et Bode (angle de phase). À la figure 10, nous avons un exemple d'une mesure d'impédance exprimée en plan complexe (Nyquist). On retrouve les valeurs réelles (Z') en abscisse et elles sont exprimées en $\Omega \text{ cm}^2$. En ordonnée, on retrouve les valeurs imaginaires ($-Z''$) aussi exprimées en $\Omega \text{ cm}^2$. Les points représentent les données expérimentales en fonction de la fréquence et la ligne pleine représente l'approximation des données expérimentales.

À la figure 11, nous avons représenté les données expérimentales en graphique de Bode (angle de phase). En abscisse, on retrouve le log de la fréquence exprimé en Hz. En ordonnée, on retrouve l'angle exprimé en degré. Dans une analyse rigoureuse, une représentation en Bode (angle de phase) est souhaitable car les résultats de l'approximation sont plus sensibles à la présence de constantes de temps.

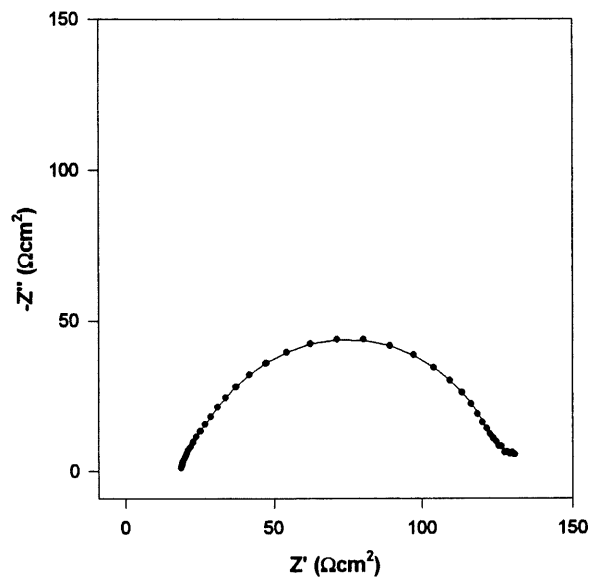


Figure 10. Exemple de représentation graphique en plan complexe (Nyquist) de données expérimentales obtenues par impédance électrochimique.

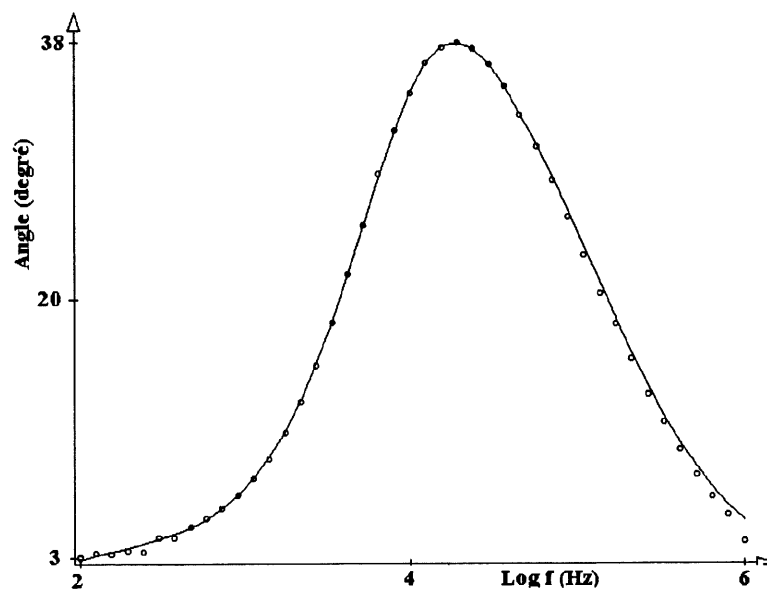


Figure 11. Exemple de représentation graphique de Bode (angle de phase) de données expérimentales obtenues par impédance électrochimique.

Le programme approxime la courbe en plan complexe (Nyquist) et Bode (angle de phase) et recalcule les paramètres libres de départ afin d'obtenir la meilleure approximation. Néanmoins, on doit procéder logiquement lorsqu'on attribue des valeurs de paramètres dans le circuit équivalent en débutant par une approximation avec un EPC et en ajoutant progressivement des paramètres.

Le choix initial de la valeur des paramètres est très important, ils doivent être très près de la valeur réelle, sinon la méthode CNLS peut devenir divergente. Habituellement, on commence par utiliser le modèle de circuit équivalent le plus simple c'est-à-dire le plus petit circuit équivalent qui comporte peu de paramètres (résistance, paramètre T et ϕ). Dans notre cas par exemple, on prend le modèle de circuits équivalents avec un EPC en série avec la résistance de la solution. L'approximation débute avec le plus petit nombre de paramètres possibles (X paramètres). La procédure veut que l'on fixe les paramètres déjà trouvés (X paramètres) avec le circuit équivalent le plus simple lorsqu'on ajoute Y paramètres (nouvelles composantes dans le circuit équivalent) dans l'approximation. Après avoir déterminé les Y paramètres, on laisse cette fois tous les paramètres libres (paramètres $X + Y$) dans le nouveau circuit afin que le programme ajuste l'approximation. Cette procédure aide la méthode CNLS à ne pas diverger. On recommence ces étapes à chaque fois qu'on ajoute de nouveaux paramètres. Avec cette méthode successive d'ajout de paramètres, on permet au programme de mieux gérer l'approximation d'un grand nombre de paramètres.

La relation entre la qualité de l'approximation et le nombre de paramètres libres utilisés dans la fonction approximative peut être difficile à faire. Le nombre de paramètres libres doit être le plus petit possible. Comme on l'a dit plus tôt, l'approximation débute habituellement avec le moins de paramètres possibles et par la suite on ajoute un ou des paramètres et l'on compare la diminution de la somme des carrés avant et après l'ajout de paramètres et ce pour justifier les paramètres additionnels. On présente à la figure 12, la stratégie d'approche employée pour déterminer le nombre des paramètres utilisés pour la meilleure approximation d'une mesure d'impédance. Dans cette figure, la démarche est appliquée avec le modèle de circuits

équivalents avec EPC en série, cependant la même démarche est aussi appliquée avec le modèle de circuits équivalents avec EPC en parallèle. Cette procédure est appliquée à plusieurs systèmes Li/solvant-LiTFSI 0,37 M.

Nous débutons les approximations avec le modèle de circuits équivalents avec un EPC. Ce modèle contient un paramètre T_1 , un angle de phase ϕ_1 , une résistance du film R_1 et une résistance de la solution $R_{sol.}$. Lorsque l'angle de phase ϕ_1 est égale à 1, alors le terme de capacité T_1 devient une capacité pure. En faisant varier l'angle de phase ϕ_1 dans le circuit à un EPC, on obtient deux possibilités d'approximer les courbes d'impédance. Nous avons aussi analysé l'effet de deux pondérations (IRCH) différentes sur ces deux possibilités. La pondération est une fonction très importante dans le programme et elle est appelée IRCH. Lorsque la pondération est égale à 1, toutes les données sont pondérées également. Lorsque la pondération est égale à -2, c'est que le poids implique l'admittance $Y(I)$, laquelle est calculée à partir du modèle (prédiction du modèle de l'approximation). La pondération est proportionnelle et cela implique que l'incertitude de la composante réelle de la donnée est proportionnelle à sa magnitude, il en est de même pour la composante imaginaire. Cette fonction est davantage expliquée à l'annexe B. Notons que la pondération égale à -2 est plus représentative et que ce sont les résultats tirés avec cette pondération qui sont considérés.

Cette procédure est aussi appliquée au modèle à deux et à trois EPC selon l'organigramme de la figure 12. De plus, le même cheminement est suivi pour les deux familles de solvants (sulfamide et glyme). Les différentes possibilités d'approximation ont été comparées entre elles pour être en mesure de choisir la meilleure possibilité. Il existe plusieurs critères et quelques tests statistiques qui servent à cerner le meilleur circuit équivalent et bien sûr la comparaison des résultats obtenus entre deux approximations. Ces divers résultats mathématiques proviennent du calcul de l'approximation et doivent être comparés pour décider si le passage d'une possibilité à une autre est justifié et correct (test F). Auparavant les résultats de l'analyse de l'approximation sont analysés et justifiés à partir des paramètres statistiques.

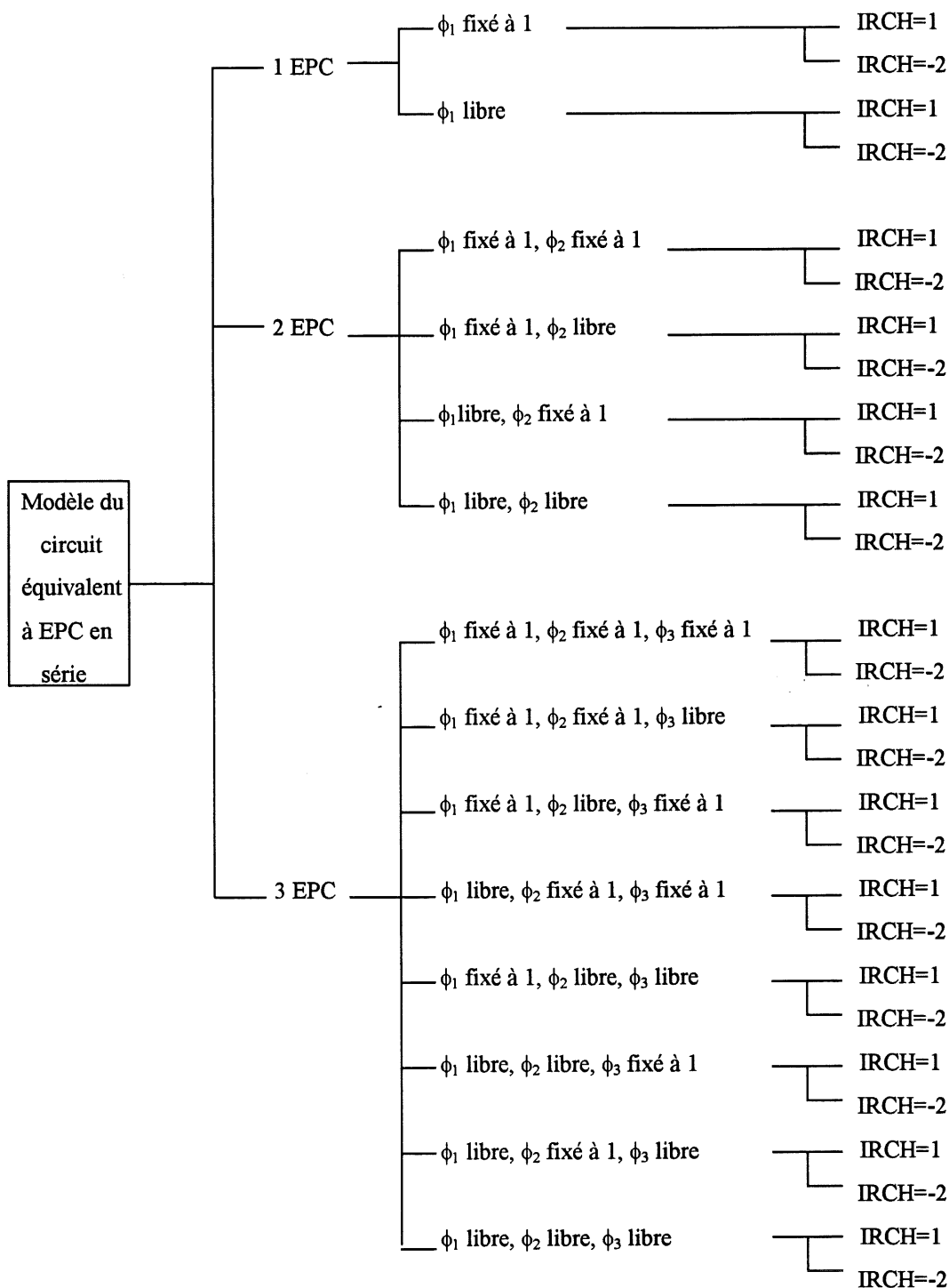


Figure 12. Représentation du cheminement stratégique employé pour déterminer le nombre de paramètres utilisés pour la meilleure approximation d'une mesure d'impédance électrochimique. Exemple pour le circuit équivalent avec EPC en série.

Dans ce fichier on retrouve d'autres résultats intéressants comme la somme pondérée des carrés (S), la statistique CHI-carré (XS) de l'approximation. Plus cette valeur est basse, meilleure est l'approximation. Il y a aussi le Sigma F qui est la racine carré du XS, c'est-à-dire l'estimation de la déviation standard de l'approximation. Plus cette valeur est basse, meilleure est l'approximation. Il y a aussi le FQF qui est le facteur de qualité de l'approximation. En général, plus le FQF est petit, meilleure est l'approximation mais la différence peut ou ne peut être statistiquement significative.

Les résultats PDAV et PDRMS sont des valeurs particulières (généralement importantes) dans l'évolution d'une approximation. Si les moyennes des valeurs absolues de déviation standard relative PDAV et le PDRMS dépassent 0,2 ou 0,3, c'est une mauvaise approximation. Pour une bonne approximation les valeurs doivent être de 0,01 ou moins. Habituellement l'approximation avec les plus faibles valeurs de PDAV et PDRMS est préférée.

La compréhension des résultats obtenus par le programme d'approximation est importante. On s'assure que les paramètres ne sont pas négatifs, irréels ou hors champ. Ensuite on regarde leurs déviations standards et leurs déviations standards relatives. En principe ces deux dernières valeurs doivent être petites.

On peut comparer des résultats obtenus pour une même pondération (IRCH identique) même lorsqu'il y a une variation dans la valeur des angles de phase ou lorsque le nombre de paramètres est pareil ou différent. Néanmoins, ce ne sont pas tous les résultats qui sont comparables entre eux. Lorsque la pondération est identique, on compare le XS et le Sigma F. Le FQF est aussi utilisé pour comparer les deux approximations. De façon générale, plus la valeur de ces résultats est faible, meilleure est l'approximation. Les valeurs du PDAV et du PDRMS sont aussi comparables et la valeur la plus faible est préférée.

On peut aussi comparer les résultats obtenus pour une pondération différente (IRCH ne sont pas pareils) même lorsqu'il y a une variation dans la valeur des angles de phases ou lorsque le

nombre de paramètres est pareil ou différent. Lorsque la pondération est différente entre deux approximations, leurs déviations standards estimées et leurs facteurs de qualité de l'approximation ne sont pas directement comparable entre eux, mais la déviation standard ou mieux la déviation standard relative des paramètres peut être directement comparée. Les valeurs PDAV et PDRMS sont comparables entre elles, la valeur la plus faible est préférée.

Avec le modèle du circuit équivalent à EPC en série ou en parallèle, il est possible d'approximer à peu près n'importe quelles courbes d'impédance ayant l'allure d'un grand demi-cercle aplati (plan complexe (Nyquist)) en utilisant quelques EPC. Jusqu'à une certaine limite, le nombre de EPC n'a plus de signification physique et statistique. Le nombre de paramètres libres doit être gardé le plus bas possible. L'approximation débute habituellement avec le moins de paramètres possibles et par la suite, on ajoute un ou des paramètres et l'on compare la diminution de la somme des carrés avant et après l'ajout de paramètres et ce pour justifier les paramètres additionnels. Quelques diminutions de la somme des carrés peut être statistiquement importante et par le test F, on peut vérifier si l'ajout de paramètres est justifié.

Le test F séquentiel est un test statistique qui permet de justifier ou non l'ajout d'un ou de plusieurs paramètres. Le test F séquentiel d'une addition de k paramètres à une fonction d'approximation est décrit comme suit (52) :

$$F_{\text{exp.}} = \frac{[S(N-p) - S(N-p-k)]/k}{S(N-p)/(N-p)} \quad [1.20]$$

où $S(N-p)$ est la somme des carrés pour p paramètres libres.

$N-P$ est le degré de liberté.

$S(N-p-k)$ est la somme des carrés pour p + k paramètres libres.

N est le nombre de données.

k est le nombre de nouveaux paramètres libres ajoutés.

La réponse du F_{exp} est comparée avec la fonction $F(k, N-p, \alpha)$ où F est obtenu dans une table de statistique et α est le degré de confiance. Si $F_{\text{exp}} > F(k, N-p, \alpha)$ alors l'ajout de paramètres est justifié et si $F_{\text{exp}} < F(k, N-p, \alpha)$ alors l'ajout de paramètres est refusé. Pour notre part, nous utilisons un degré de confiance de 95 %.

Lorsque le nombre de paramètres ne change pas, mais que les paramètres libres ne sont plus les mêmes c'est-à-dire que lorsque le nombre de paramètres libres reste identique mais qu'on, par exemple, rend libre l'angle de phase ϕ_1 qui était fixe au départ et qu'on rend fixe l'angle de phase ϕ_2 qui était libre au départ. Ainsi le nombre de paramètres libres est le même mais la réponse obtenue sera différente. On utilise le test F et il est défini comme suit :

$$F_{\text{exp}} = \frac{[S_I(N-p)]^2 / (N-p)}{[S_{II}(N-p)]^2 / (N-p)} \quad [1.21]$$

La fonction F_{exp} doit être ≥ 1 donc on utilise au numérateur la somme des carrées $S_I(N-p)$ qui est plus grande. La réponse de F_{exp} est comparée avec la fonction $F(N-p, N-p, \alpha)$ où F est obtenu dans une table de statistique avec un intervalle de confiance de 95 %. Si $F_{\text{exp}} > F(N-p, N-p, \alpha)$, l'approximation avec la somme des carrés $S_{II}(N-p)$ est retenue comme étant la meilleure approximation des deux. Cependant si $F_{\text{exp}} < F(N-p, N-p, \alpha)$, on ne peut vraiment dire qu'il y a une différence entre les deux approximations, mais on garde par défaut l'approximation de la somme des carrées $S_I(N-p)$.

Nous avons maintenant le meilleur circuit de chaque modèle et nous les avons comparés entre eux pour déterminer lequel représente le mieux l'interface du lithium. En général, les approximations obtenues avec le modèle de circuit équivalent à trois EPC en série donnent de meilleurs résultats que le circuit avec EPC en parallèle, et ceci est appuyé par une panoplie de preuves statistiques et de comparaisons de résultats. Cependant ce qui intensifie la différence

entre ces deux modèles de circuits équivalents sont les résultats obtenus d'une analyse complémentaire de l'interface par spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS). Celle-ci confirme la présence de différents films (3 plus précisément) dans l'interface. Ces films sont de différentes natures chimiques et c'est ce qui explique qu'on peut facilement associer un EPC et une résistance par film présent dans la couche de passivation. De plus une étude antérieure (42) précise que le comportement électrochimique du couple Li/Li^+ utilisant une microélectrode révèle que la résistance de transfert de charge R_{ct} pour ce couple est beaucoup plus petite que la résistance interfaciale qu'on peut calculée à partir du spectre d'impédance, c'est-à-dire que dans le plan complexe (Nyquist), le demi-cercle aplati est associé à la résistance interfaciale et la contribution de la résistance de transfert de charge est négligeable par rapport à la résistance interfaciale. Ces deux études viennent appuyer solidement le modèle de circuits équivalents à EPC en série. On discutera en profondeur au chapitre 4 des analyses complémentaires de l'interface par XPS, MEB et analyse élémentaire pour les systèmes $\text{Li}/\text{solvant-LiTFSI}$ 0,37 M. En conclusion, on utilise le modèle de circuit équivalent à trois EPC en série pour représenter l'interface du lithium avec les électrolytes.

1.2 Concepts et principes des différentes techniques de caractérisation de surface.

1.2.1 Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire par rayons X.

La principale utilisation du microscope électronique à balayage est de produire une image de haute résolution et de faible profondeur de champs de la surface d'un échantillon. La seconde utilisation est de produire des analyses chimiques des aires (de la grosseur du micron) de la structure révélée sur cette surface. En plus de la formation de l'image et de la micro analyse chimique, le MEB peut fournir plusieurs fonctions additionnelles, ceci inclus l'utilisation du modèle d'orientation pour évaluer l'orientation cristallographique des régions de la grosseur du micron, l'utilisation des détecteurs d'électrons rétrodiffusés pour révéler les joints de grain sur

un échantillon poli et pour les différentes phases dans un alliage et l'utilisation du voltage pour le contraste.

La figure 13 montre les composantes de base du microscope électronique à balayage. Les nombreuses composantes du microscope peuvent être catégorisées en quatre parties, la colonne à électrons, la chambre à échantillon, le système de pompage du vide et l'électronique de contrôle et système d'imagerie. La colonne à électrons et la chambre à échantillon doivent opérer sous vide pour éviter la dispersion et l'absorption des électrons du faisceau par les atomes du gaz. De plus, les échantillons ne doivent pas avoir une grande pression de vapeur. Le pompage est assuré par une pompe à diffusion de vapeur d'huile ou une pompe turbomoléculaire pour réduire les vapeurs d'huile dans la chambre à échantillon.

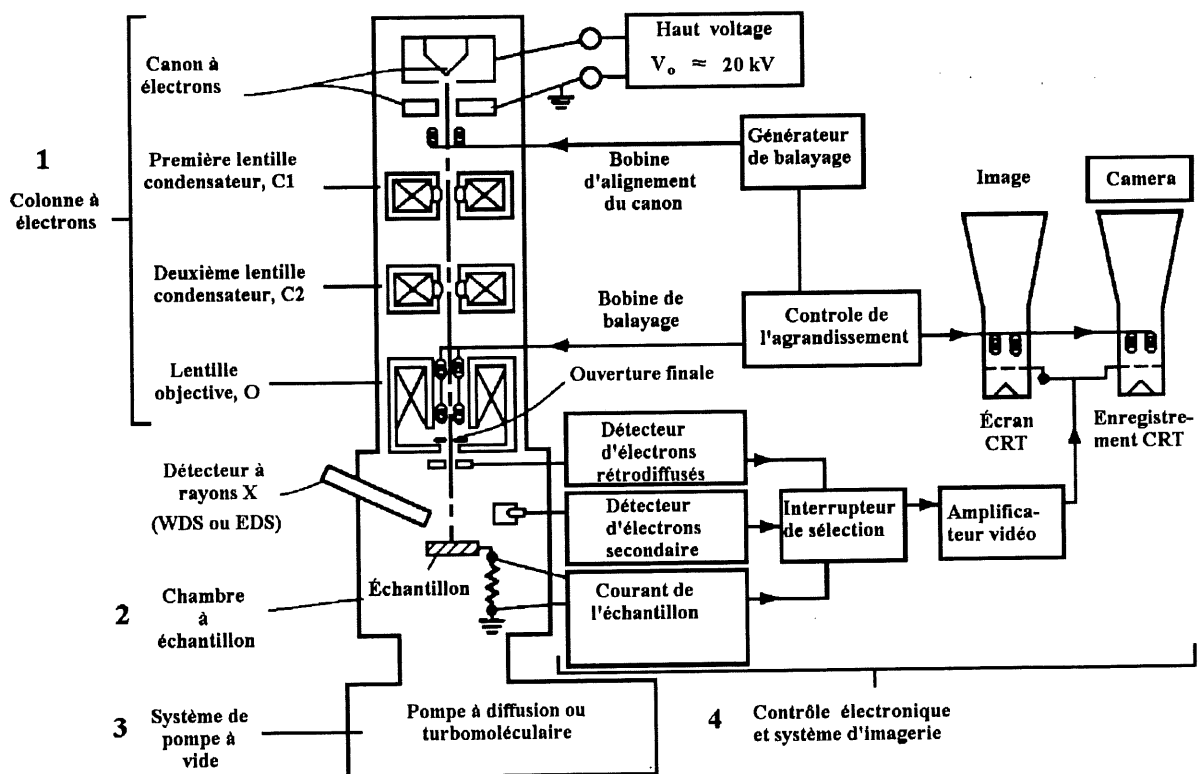


Figure 13. Schéma du microscope électronique à balayage (53).

Le canon à électrons produit un étroit faisceau divergeant d'électrons dirigé vers le centre de la colonne et allant vers le bas. La source d'électrons est un filament de tungstène de diamètre 0,25 mm qui est chauffé approximativement à 2500°C. L'explication du fonctionnement du canon à électrons repose sur quelques rappels. Le principe d'exclusion de Pauli permet de décrire l'état fondamental d'un atome au zéro absolu. Quand la température augmente, l'énergie cinétique du gaz électronique augmente. Certains niveaux d'énergie, vides au zéro absolu, sont occupés et d'autres qui étaient remplis au zéro absolu sont maintenant vides. On peut voir ceci sur la figure 14. La distribution Fermi-Dirac $f(\epsilon)$ donne l'équation suivante :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad [1.22]$$

où μ est le potentiel chimique et ϵ est l'énergie de l'état considéré. La valeur de $f(\epsilon)$ donne le taux d'occupation des niveaux pour une énergie donnée quand le système est en équilibre thermique. Lorsque le système est chauffé depuis le zéro absolu, les électrons sont transférés de la région ombrée $\epsilon/\mu < 1$ à la région ombrée $\epsilon/\mu > 1$. Les électrons du faisceau proviennent d'une émission thermo-ionique de la pointe étroite du filament et sont attirés vers l'anode, laquelle est maintenue à un potentiel positif par rapport au filament. Cette différence de potentiel varie de 5 à 30 kV dépendamment de la vitesse qu'on veut donner aux électrons, le choix de l'énergie cinétique des électrons dépend essentiellement de la nature chimique de l'échantillon. La variation du potentiel appliqué à l'anode fait varier la vitesse des électrons. Pour l'émission thermo-ionique, on considère les électrons qui sortent du métal, c'est-à-dire ceux qui ont une énergie supérieure au niveau de Fermi ϵ_F d'une quantité ϕ appelée fonction de travail : soit $\phi + \epsilon_F$, le travail nécessaire pour éloigner à l'infini un électron du métal. μ_e^M est le potentiel chimique des électrons dans le métal et χ^M est le potentiel de surface. Cette fonction de travail est illustrée à la figure 15.

$$\phi = \mu_e^M + e\chi^M \quad [1.23]$$

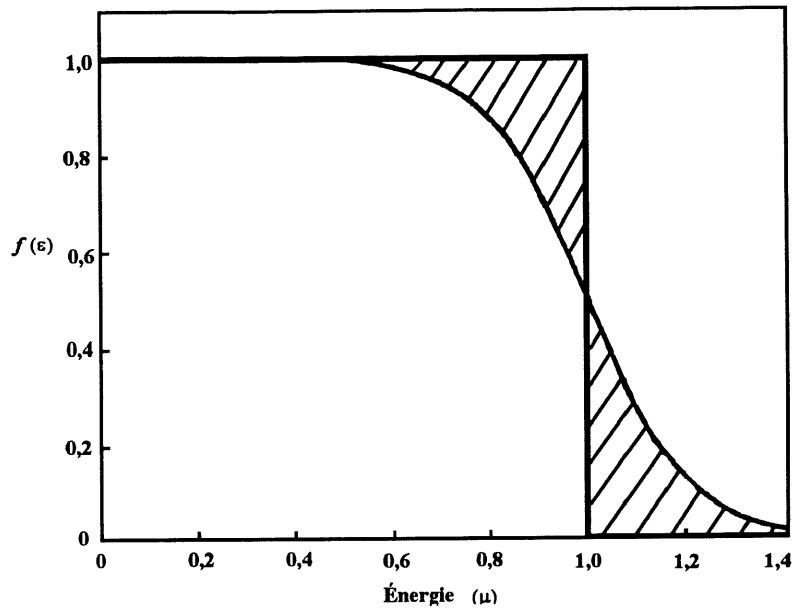


Figure 14. Représentation de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(\varepsilon)$ en fonction de ε/μ au zéro absolu et à la température $k_B T = 1/5 \mu$. Pour un métal μ correspondrait à 50000 K (54).

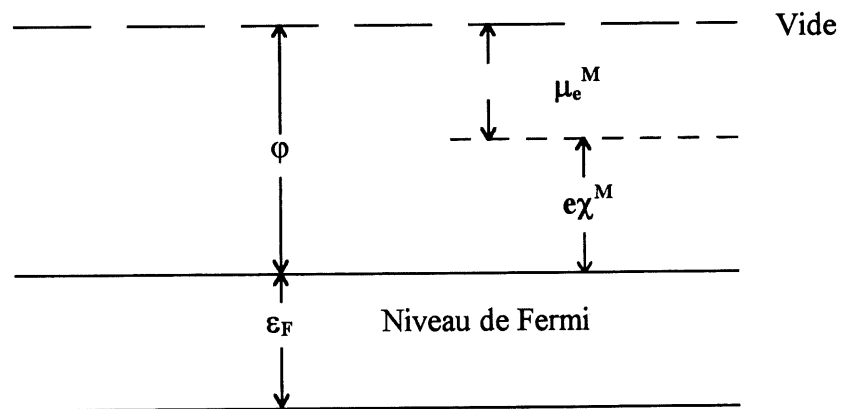


Figure 15. Modèle pour le calcul de l'émission thermo-ionique : ϕ (fonction de travail), μ_e^M (potentiel chimique des électrons dans le métal), χ^M (potentiel de surface) et ε_F (niveau de Fermi) (54).

Une image de la région de la surface balayée peut être prise en utilisant n'importe lequel signal généré par le faisceau d'électrons, si l'appareil possède les détecteurs appropriés. Pour comprendre le potentiel de cet instrument, il est nécessaire de comprendre quelques idées élémentaires sur la nature du signal généré lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons frappe une surface solide, des électrons et des rayons X sont émis de cette surface. La distribution d'énergie de ces signaux est qualitativement représentée à la figure 16. Des radiations électromagnétiques d'énergies plus basses que les rayons X sont aussi émises, ce phénomène s'appelle la cathodoluminescence. Les microscopes électroniques à balayage sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires, mais la plupart des microscopes sont aussi équipés de détecteurs de rayons X et de détecteurs d'électrons rétrodiffusés.

Le détecteur de rayons X permet de déterminer l'énergie caractéristique des rayons X émis. Ces rayons X caractéristiques permettent de faire l'analyse élémentaire de la surface d'un échantillon, parce que chaque élément dans le tableau périodique possède différente énergie caractéristique, ainsi l'analyse par rayons X permet la détermination de l'analyse chimique d'une région à une autre à la surface de l'échantillon. Habituellement, après avoir obtenu une image de la surface avec le détecteur d'électrons secondaires, on enchaîne avec l'analyse élémentaire par rayons X des régions qui nous intéressent de l'image obtenue par le MEB, en changeant le détecteur pour celui des rayons X. Donc l'addition d'un détecteur de rayons X à un microscope électronique à balayage converti le microscope en une sonde d'électron de microanalyse.

Comme on peut le voir à la figure 16 b, les électrons générés par le faisceau d'électrons peuvent être divisés en trois types : les électrons secondaires, les électrons Auger et les électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés sont aussi divisés en trois types : Le type 1 sont les électrons rétrodiffusés par interaction élastique, le type 2 sont les plasmons et les électrons rétrodiffusés des transitions interbandes et le type 3 sont les électrons rétrodiffusés par interaction inélastique. Quand un électron frappe la surface d'un échantillon, il peut diffuser

en sortant de la surface, on dit qu'il est rétrodiffusé et il existe trois processus qui fait rétrodiffuser un électron. Les électrons rétrodiffusés par interaction élastique émergent de la surface avec essentiellement la même énergie que celle des électrons incidents, ils sont représentés à la figure 16 b par le E_B .

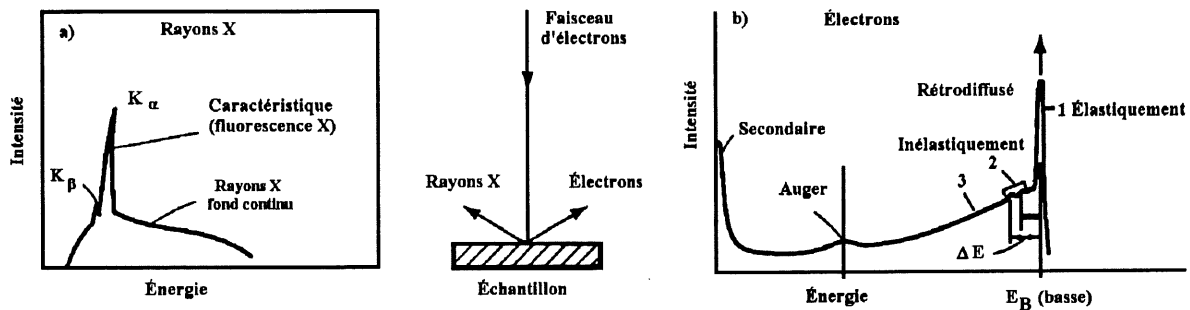


Figure 16. Distribution d'énergie des signaux générés par le faisceau d'électrons, a) les rayons X et en b) les électrons (53).

Les électrons rétrodiffusés par interaction inélastique subissent plusieurs interactions et émergent de la surface avec un spectre d'énergie plus bas que l'énergie des électrons incidents. Plusieurs électrons qui émergent de la surface sont du type 3. Les électrons du type 2 sont diffusés par des interactions qui produisent des oscillations des électrons (plasmons) ou par une transition d'un simple électron entre différentes bandes d'énergies. Cette énergie, qui produit cet effet, possède une valeur de ΔE (figure 16 b). Donc les électrons qui émergent après une seule interaction ont une énergie plus basse de E_B d'une quantité de ΔE . Les transitions interbandes requièrent un ΔE spécifique. Les ΔE entre tous ces pics diffèrent d'un élément à un autre et ils sont caractéristiques pour chaque élément. Quelques fois les ΔE diffèrent de la valeur de l'élément pur, parce qu'on est en présence d'un oxyde, d'un hydroxyde, d'un nitrite, etc. et ceci influence la valeur du ΔE . Ces électrons rétrodiffusés sont souvent appelés électrons

à énergie perdue parce qu'ils ont perdus une quantité spécifique d'énergie. Ces électrons peuvent donner des informations sur la composition chimique de la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires (figure 16 b) sont généralement disposés en un pic intense approximativement à 5 eV. Ces électrons sont les signaux utilisés pour générer une image de haute résolution avec le microscope électronique à balayage. Ils peuvent être générés par un rayon d'électrons incidents ou n'importe quelques électrons diffusés qui passent près de la surface. Lorsqu'on fait varier l'énergie des électrons incidents, cela ne change pas l'énergie des électrons secondaires, elle reste fixe, par contre l'énergie des électrons rétrodiffusés se déplace.

Le détecteur d'électrons secondaires est généralement utilisé pour la formation de l'image avec le microscope électronique à balayage. Ce détecteur est illustré à la figure 17. Le détecteur d'électrons secondaires est situé à l'intérieur d'une grille appelée collecteur, qui est polarisée à approximativement 200 V. Les électrons qui traversent cette grille sont accélérés par un haut voltage (12 kV) et viennent frapper le scintillateur qui émet un rayonnement lumineux, qui est amené dans un photomultiplicateur à l'extérieur de la colonne par un guide de lumière en quartz. Comme l'énergie des électrons secondaires est faible (< 50 eV), les 200 V de polarisation vont attirer beaucoup d'électrons, même si ce n'était pas leur direction d'émission initiale.

Le contraste de l'ombrage sur une image, quand on utilise le signal des électrons secondaires, est similaire au cas optique dans lequel l'œil est positionné à la même place que le détecteur et la lumière est brillante sur la surface de l'échantillon le long de la ligne du faisceau d'électrons. Donc pour un échantillon qui possède un relief, le côté surélevé face à l'œil, apparaît brillant et l'autre côté de la saillie apparaît noir. L'effet d'ombrage des images obtenues avec les électrons secondaires du MEB est semblable à l'effet d'ombrage des images obtenues avec une lumière optique typique.

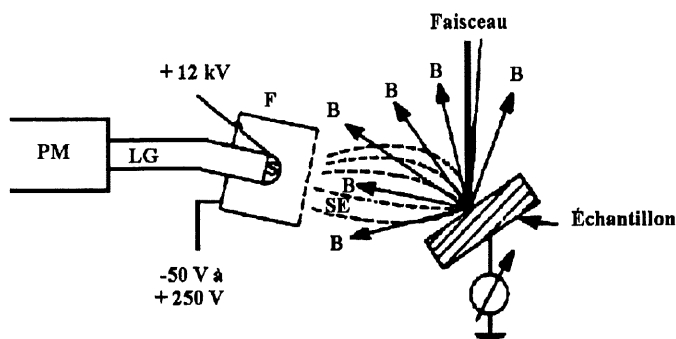


Figure 17. Schéma d'un détecteur d'électrons secondaires scintillateur-multiplicateur, B : électron rétrodiffusé, SE : électron secondaire, F : cage de Faraday, S : scintillateur, LG : guide de lumière, PM : photomultiplicateur (53).

À partir du faisceau d'électrons incidents, on forme les électrons secondaires et les rayons X primaires. On représente la formation des électrons secondaires à la figure 18 a et des rayons X à la figure 18 b. Le premier événement est l'éjection d'un électron d'un niveau électronique du centre par un électron qui provient du faisceau incident. L'énergie cinétique KE d'un électron émit des niveaux électroniques centrales (électron secondaire) est :

$$KE = eV - BE + \phi \quad [1.24]$$

où eV est l'énergie de l'électron incident, BE est l'énergie de liaison de l'électron émit dans le solide et ϕ est la fonction de travail du spectromètre. Le départ de cet électron produit un trou sur un niveau électronique central (K), mais on peut voir à la figure 18 b que le trou, créé par l'éjection de l'électron secondaire, est rempli par un autre électron qui provient d'un autre niveau électronique ($L_{2,3}$). Quand la transition électronique survient, l'énergie est conservée par l'émission d'un photon (figure 18 b), donc l'atome retourne à son état fondamental par l'émission de rayons X caractéristiques, L'énergie E_X du photon émis est la différence en énergie des deux niveaux impliqués dans la transition avec l'addition de la fonction de travail.

Donc dans l'exemple à la figure 18 b, la transition est entre les niveaux d'énergie K et L_{2,3}, alors E_X est exprimé à l'équation 1.26. Cette transition, dans laquelle un photon est émis, permet l'analyse des rayons X à dispersion d'énergie.

$$E_X = E_K - E_{L_{2,3}} + \phi \quad [1.25]$$

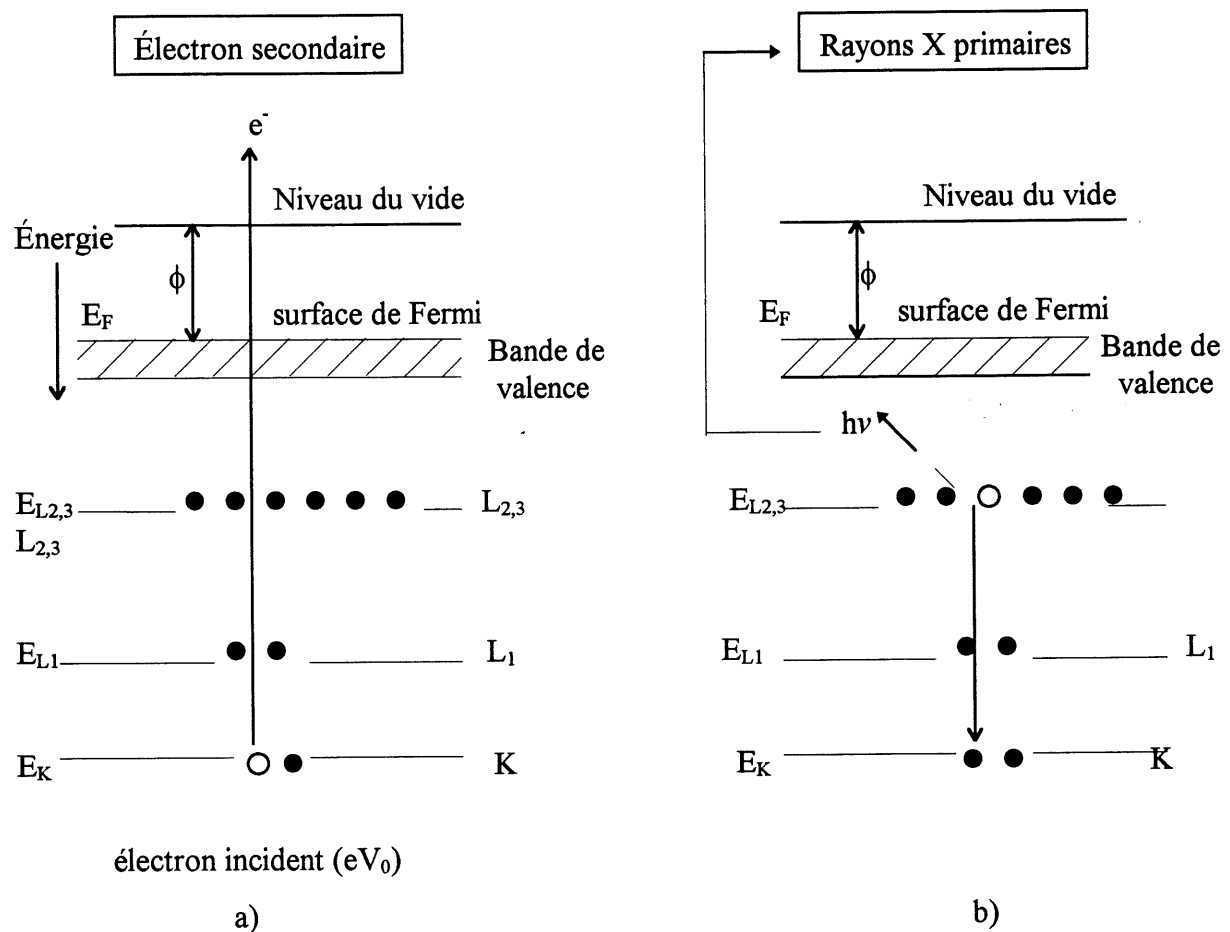


Figure 18. Diagramme des niveaux d'énergie montrant les transitions de l'électron. Le faisceau incident est une source d'électrons. a) l'électron émit est un électron secondaire et en b) les rayons X émit sont dit primaires (53).

1.2.2 Spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).

La technique du XPS utilise les interactions entre les rayons X et la surface de l'échantillon, ces interactions libèrent des électrons (photoélectrons) caractéristiques des niveaux d'énergie des atomes qui les émettent. Contrairement à l'émission des rayons X qui ne proviennent que des couches profondes, l'émission des électrons donne un spectre plus complexe. Au moment de leurs émissions, les électrons ont une faible énergie et sont fortement absorbés par la matière ainsi ceux qui sortent de l'échantillon ne proviennent que d'une couche superficielle très mince. La spectroscopie des électrons est une technique d'analyse de surfaces. Le principe de formation des photoélectrons ressemble étroitement à celui des électrons secondaires à la seule différence que le faisceau incident pour la formation de photoélectrons est formé de rayons X au lieu d'électrons. La technique d'analyse de surfaces par spectroscopie d'émission s'appelle XPS (spectroscopie de photoémission par rayons X) ou ESCA (spectroscopie des électrons pour l'analyse chimique), cette dernière utilise l'excitation par rayons X monochromatiques et s'applique aux photoélectrons. La figure 19 illustre les transitions électroniques impliquées dans le XPS. Le faisceau incident de rayons X éjecte un électron qui provient d'un niveau électronique central. L'énergie cinétique KE de l'électron photoémit est :

$$KE = h\nu - BE + \phi \quad [1.26]$$

Où $h\nu$ est l'énergie des rayons X incidents, BE est énergie de liaison de l'électron émit du solide et ϕ est la fonction de travail de spectromètre.

L'énergie de liaison d'un électron dans un niveau du centre est la différence entre l'énergie totale de l'état initial et l'état final d'un atome qui suit une photoémission. L'état final est représenté par l'éjection d'un électron d'un niveau d'énergie donné. Les niveaux d'énergie d'un atome impliqué dans une photoémission peuvent être représentés en terme de diagramme de niveaux d'énergie qui procure l'énergie d'un atome lorsqu'un électron d'un nombre quantique

n, l, j est manquant. Une des plus importantes possibilités du XPS est son habilité à mesurer les déplacements dans les liaisons d'énergie des électrons du centre résultant de changements dans son environnement chimique. Quelques changements dans les liaisons d'énergie, appelés déplacement chimique, peuvent résulter d'un changement dans le plus proche voisin, dans l'état d'oxydation, dans le composé ou dans la structure cristalline.

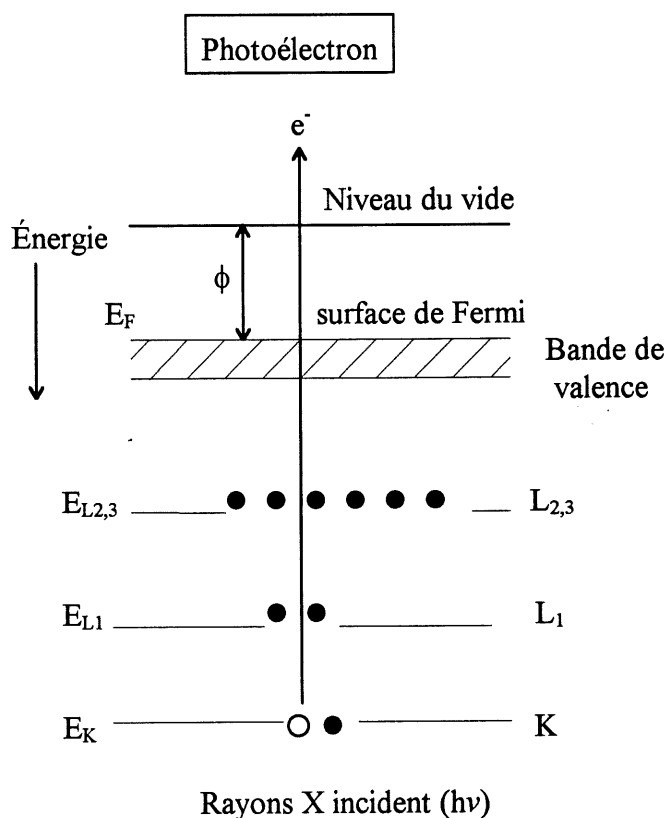


Figure 19. Diagramme des niveaux d'énergie pour les transitions électroniques du XPS (53).

Le modèle simple d'un déplacement chimique est que les altérations dans les électrons des couches de valence changent les forces attractives nucléaires sur les électrons du centre. Cet effet survient parce que les électrons des couches de valence exercent une force répulsive sur les électrons du centre qui cachent ces électrons de la charge nucléaire, réduisant la force

attractive nucléaire. L'addition d'électrons de valence change l'état d'oxydation, augmentant l'effet d'écran, lequel réduit l'énergie de liaison. Si des électrons de valence sont enlevés, la charge effective positive du noyau est augmentée et l'énergie de liaison est augmentée. L'effet d'écran peut varier pour un même ion dans différents composés. Les liens covalents peuvent exercer des effets similaires, dans le cas où l'électronégativité des atomes voisins est importante.

CHAPITRE 2

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 Produits utilisés.

2.1.1 Solvants.

Les solvants appartenant à la famille des glymes, c'est-à-dire le EGDME (éthylène glycol diméthyle éther), le 2EGDME (diéthylène glycol diméthyle éther), le 3EGDME (triéthylène glycol diméthyle éther) et le 4EGDME (tétraéthylène glycol diméthyle éther), proviennent de la compagnie TOMIYAMA. Ces solvants sont certifiés "qualité batterie".

2.1.1.1 Purification de la N, N, N', N'-tétraéthylsulfamide (TESA).

La TESA d'une pureté supérieure à 99% provient de la compagnie Omega. Certains lots de TESA contenaient du chlorure d'éthylamine (cristaux de $\text{ClC}_2\text{H}_5\text{NH}_3$) comme impureté. Pour enlever ce produit indésirable, la TESA (phase organique) est lavée avec une solution basique d'hydroxyde de sodium (phase aqueuse) (NaOH) 20% en poids. La phase organique est récupérée et lavée avec de l'eau déionisée (Purification Millipore + Milli-Q UV plus) jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. Puis, la TESA est refluée sur hydrure de calcium (CaH_2) sous pression réduite durant environ 16 heures avant la distillation. La coloration passe de jaunâtre à brun foncé lors du chauffage. Après le reflux, la TESA est distillée sous pression réduite. La température d'ébullition varie entre 120°C et 160°C dépendamment du vide obtenu. La TESA est gardée sous vide durant son transfert dans la boîte à gants (VAC atmosphère) sous atmosphère d'argon.

2.1.1.2 Nouvelle famille de sulfamides.

La synthèse de la nouvelle famille de solvants aprotiques a été effectuée à l'Université de Montréal dans le laboratoire de Denis Gravel en collaboration avec Hydro-Québec. La première génération de sulfamides consiste à remplacer un ou des groupements éthyliques de la TESA, par un ou des méthyles. La deuxième génération consiste à substituer un ou des groupements éthyliques de la TESA, par un ou des méthyles et/ou par un ou des groupements méthoxyéthyles. La stratégie de synthèse des sulfamides est démontrée à l'annexe C. Tous ces solvants sont distillés sous vide et portés sur tamis moléculaire (oxyde d'aluminium neutre, bille d'environ 2 mm de diamètre) pour enlever l'eau. Ils sont transférés dans des bouteilles sous atmosphère d'argon et entrés sous balayage dans la boîte à gants.

2.1.2 Sels utilisés.

2.1.2.1 Traitement du bis(trifluorométhanesulfone)imidure de lithium (LiTFSI).

Le sel de lithium LiTFSI de la compagnie 3M a été séché en deux traitements pour s'assurer de son état anhydre. Le premier traitement consiste à sécher le sel sous vide à 120°C dans un pistolet à deux compartiments, voir figure 20. L'hexane est porté à reflux pour chauffer le compartiment contenant le sel et où le vide est appliqué. Les vapeurs d'eau, entraînées par le vide, se retrouvent dans le compartiment de droite. Ce dernier (numéro 5) contient du pentoxide de phosphore (P_2O_5) pour capter l'eau qui s'évapore du sel. Le P_2O_5 est remplacé au fur et à mesure qu'il réagit. Le séchage est considéré complet lorsque le P_2O_5 demeure sec après plusieurs heures. Le LiTFSI sec se conserve sous vide et est transféré dans une boîte à gants.

Le deuxième traitement consiste à resécher le sel dans un autre système (fabrication maison) décrit à la figure 21. Dans la boîte à gants, le sel est déposé dans une cuve hermétique. Par la suite, on sort cette cuve de la boîte à gants pour la connecter à un système à vide avec circulation d'argon. La vapeur d'eau se trouve entraînée par la pompe à vide et par l'entraînement mécanique du gaz, lui-même aspiré par la pompe. La température interne du système est ajustée à 100°C pendant un jour pour l'augmenter de 50°C la journée suivante. Ensuite le LiTFSI est retransféré dans la boîte à gants. Puisque le LiTFSI est très hygroscopique, il faut toujours le converser sous atmosphère d'argon.

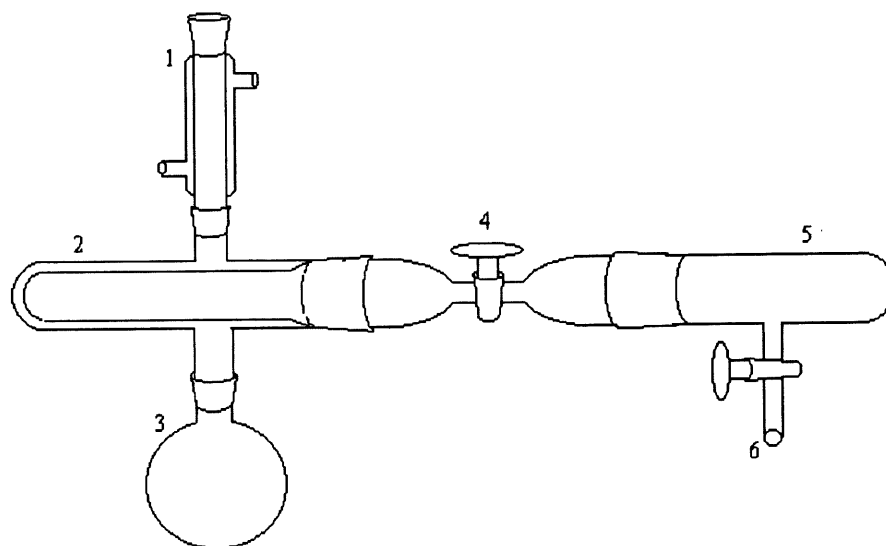


Figure 20. Pistolet pour le séchage des sels (35).

- 1- Réfrigérant.
- 2- Compartiment pour le sel à sécher.
- 3- Ballon servant au reflux du solvant.
- 4- Robinet pour isoler les deux compartiments.
- 5- Compartiment pour le P_2O_5 .
- 6- Vide provenant de la pompe mécanique.

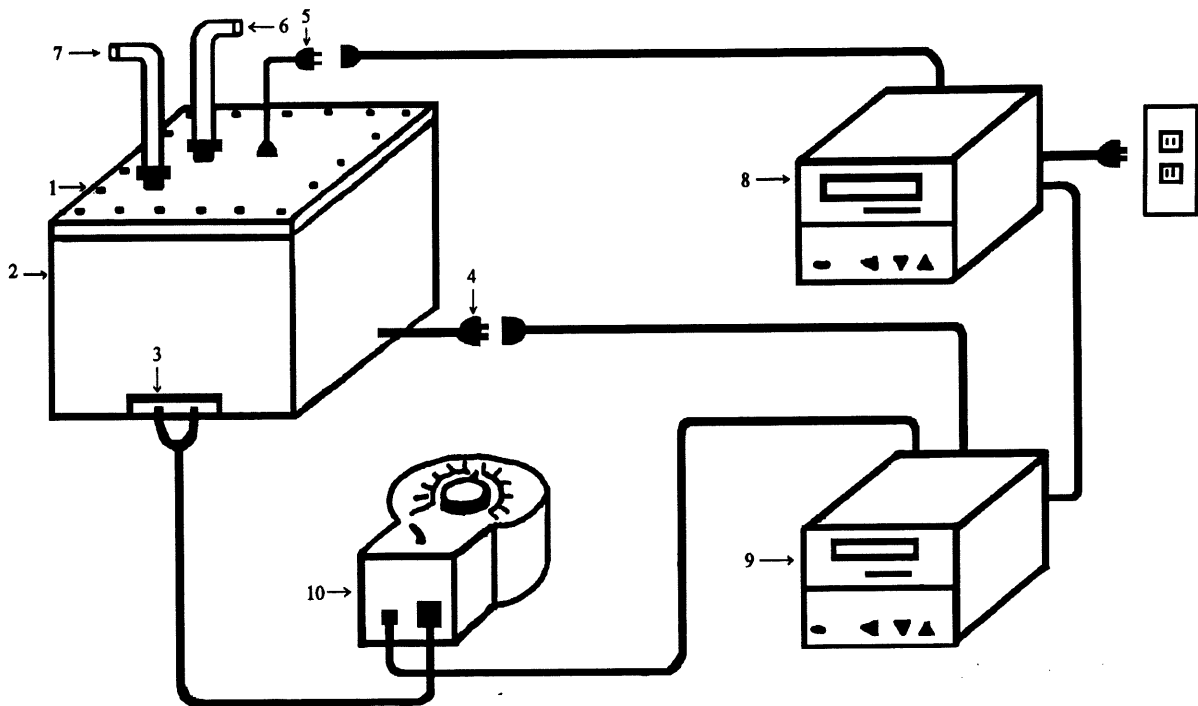


Figure 21. Cuve pour le séchage des sels.

- 1- Couvercle en acier inoxydable.
- 2- Cuve en acier inoxydable et isolée avec de l'amiante.
- 3- Élément chauffant.
- 4- Thermocouple extérieur de type K.
- 5- Thermocouple intérieur de type K.
- 6- Sortie du gaz vers la pompe mécanique.
- 7- Entrée du gaz.
- 8- Contrôle de la température intérieure.
- 9- Contrôle de la température extérieure.
- 10- Rhéostat.

2.1.2.2 Synthèse du sel de perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA).

Le perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA) s'obtient à partir du mélange en quantités stoechiométriques de bromure de tétrabutylammonium (BrTBA) (Aldrich, 99%) et d'acide perchlorique (HClO_4) (Fisher, 70%). Le BrTBA est d'abord dissous dans l'eau déionisée (Purification Millipore + Milli-Q UV plus). Du HClO_4 y est ensuite ajouté. Un précipité blanc se forme. Il est filtré et lavé abondamment avec de l'eau déionisée. Pour vérifier qu'il n'y ait plus de trace de bromure, on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à l'eau de lavage. Si la solution devient trouble et légèrement opaque, l'étape du lavage à l'eau déionisée doit être répétée. Ensuite le sel PTBA est dissous dans un volume minimal d'acétone et recristallisé en ajoutant de l'eau déionisée. Le sel est séché sous vide à 140°C dans le pistolet sécheur en présence de P_2O_5 pendant quelques jours (dépendamment de la quantité d'eau contenue) et gardé sous vide lors du transfert dans la boîte à gants. Toutes les solutions électrolytiques (solvant et sel) sont préparées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

2.1.3 Lithium utilisé.

Le lithium utilisé est un feuillet métallique constitué d'un support de nickel sur lequel une certaine épaisseur de lithium est laminé. La réactivité du lithium en présence de l'humidité rend nécessaire sa manipulation à l'air sec, dans des salles sèches ou des boîtes à gants. Le laminage du lithium utilisé s'effectue dans une salle contenant de l'air sec. Le lithium laminé est ensuite coupé en morceaux et emballé individuellement dans des enveloppes métalliques plastifiées (20 x 10 cm) sous atmosphère inerte. Une pellicule de plastique est incorporée entre le lithium et l'enveloppe. L'enveloppe est scellée par la suite.

Le premier lot de lithium s'appelle FOOTE 68 et provient de la compagnie FOOTE minerals. Il est composé d'un support de nickel d'une épaisseur de 10 μm et d'une épaisseur de lithium

métallique d'environ 33 μm . Le deuxième lot de lithium, le Li-HQ, provient de la compagnie ARGO-TECH filiale d'Hydro-Québec. Il est constitué d'un support de nickel d'une épaisseur de 10 μm et d'une épaisseur 22 μm de lithium.

2.2 Mesures électrochimiques.

Toutes les mesures électrochimiques sont effectuées dans une boîte à gants (VAC atmosphère) sous atmosphère contrôlée d'argon. Le tamis de la boîte à gants, qui filtre l'argon pour lui enlever l'oxygène et l'humidité, est régénéré périodiquement en y faisant circuler un mélange d'argon et d'hydrogène 6% à chaud. Une ampoule percée est allumée en permanence à l'intérieur de la boîte à gants pour vérifier l'absence d'oxygène. Celle-ci s'éteint lorsque l'oxygène s'adsorbe sur le filament de tungstène.

Toute la verrerie utilisée dans les expériences est d'abord nettoyée à l'acétone (CH_3COCH_3), rincée à l'eau distillée et trempée dans l'acide nitrique (HNO_3) pendant environ 2 heures. Après le traitement acide, chaque morceau est rincé plusieurs fois à l'eau distillée et bouillis pendant environ 2 heures dans l'eau distillée. Le traitement se termine par un séchage d'environ 4 heures dans une étuve à 100°C.

2.2.1 Voltampérométrie cyclique.

Les mesures sont prises dans la cellule électrochimique à un compartiment illustrée à la figure 22. Une électrode auxiliaire (contre-électrode) de platine y est introduite dans un compartiment séparé par un verre fritté. L'électrode de référence est le couple réversible Ag/Ag^+ en présence de l'électrolyte de travail dans un compartiment séparé d'un verre fritté. Cette électrode est reliée à la cellule par un capillaire de Luggin dans lequel est introduit un fil de platine.

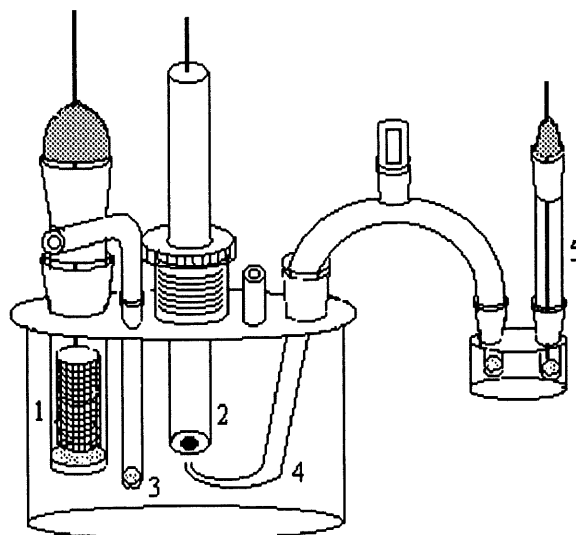


Figure 22. Cellule électrochimique pour les mesures de voltampérométrie cyclique (35).

- 1- Électrode auxiliaire (contre-électrode) : grille de platine.
- 2- Électrode de travail insérée dans une tige de KEL-F : carbone vitreux.
- 3- Barbotage de gaz inerte.
- 4- Capillaire de Luggin.
- 5- Électrode de référence : le couple Ag/Ag^+ .

Pour obtenir l'électrode de référence, du nitrate d'argent (AgNO_3) est dissous (partiellement) dans l'électrolyte à étudier et une tige d'argent, préalablement sablée pour rafraîchir sa surface, est introduite dans le compartiment. L'électrode de travail utilisée est un disque de carbone vitreux de $0,071 \text{ cm}^2$ inséré dans une tige de Kel-F. Les courbes voltampérométriques sont enregistrées avec un enregistreur X-Y. Un potentiostat PAR 173 (EG&G) est couplé à un générateur de potentiel PAR 176 (EG&G) sur lequel les limites de potentiel et la vitesse de balayage sont réglées. À chaque expérience, le potentiel de l'électrode de référence Ag/Ag^+ est mesuré par rapport au couple réversible Li/Li^+ (en plongeant dans la solution une tige de lithium dont la surface a été cisailée "shearing" à l'aide d'une pince dentelée) pour exprimer les

valeurs de potentiel par rapport à Li/Li^+ . Toutes les mesures sont effectuées à la température ambiante.

2.2.1.1 Polissage de l'électrode de carbone vitreux.

Le polissage de l'électrode de carbone vitreux consiste en une série de polissages successifs. Le polissage débute avec du papier de verre (600 gride) pour ensuite passer à des polissages sur tapis avec des solutions d'alumine. Le premier polissage commence avec une solution d'alumine 5 μm , suivi d'une solution d'alumine de 0,10 μm pour finir avec une solution de 0,01 μm d'alumine. L'électrode est rincée avec de l'eau distillée, lavée à l'acétone et séchée. Il est important de faire le polissage de la surface de carbone parallèlement à celle du tapis. Une fois le polissage terminé, le carbone possède un fini miroir.

2.2.2 Électrolyse.

La cellule utilisée pour les électrolyses est la même que celle employée lors des mesures de voltampérométrie cyclique (figure 22). Les électrolyses sont effectuées à potentiel constant. L'électrode de travail est une plaquette de carbone vitreux d'environ 4 cm^2 de surface. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre collé sur le carbone avec de l'époxy à l'argent. L'électrode auxiliaire et de référence sont les mêmes que pour la voltampérométrie cyclique. Le potentiel est fixé par un potentiostat PAR 173 couplé à un générateur de potentiel PAR 176. La charge est mesurée par un coulomètre intégré dans le potentiostat. Pendant l'évolution de l'électrolyse dans le temps, des échantillons sont recueillis et analysés par chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard 5890 série II) couplée avec un spectrophotomètre de masse (Hewlett Packard 5971) servant de détecteur. Ces échantillons sont composés d'une partie de solution de l'électrolyse pour dix parties de dichlorométhane (CH_2Cl_2). Les paramètres

d'opération de l'appareil tels la température de l'injecteur, le débit du gaz, l'incrément de la température, etc. sont réglés selon la nature et les caractéristiques de l'électrolyte.

2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique à courant alternatif.

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un amplificateur sélecteur de phase PAR M5210 (EG&G) sur une gamme de fréquences variant de 10 à 100 KHz et une tension sinusoïdale surimposée de 5 mV. Le potentiel de travail est contrôlé à l'aide d'un potentiostat PAR M273 (EG&G). L'acquisition des données est assistée par un ordinateur compatible IBM à l'aide du programme PAR M388 version 2.92.

2.2.3.1 Cellules utilisées.

La cellule utilisée est de type "Swagelock". Cette cellule a été sujette à des améliorations qui seront décrites dans le prochain paragraphe. La première cellule utilisée pour ces mesures est appelée Swagelock I et elle est illustrée à la figure 23. Deux disques de lithium laminé sur un support de nickel sont placés face à face et séparés par deux membranes en microfibre de verre de 0,3 mm d'épaisseur (Whatman GF/A) imbibée de l'électrolyte à étudier. Le tout est monté entre deux tiges de nickel servant de collecteur de courant, lesquelles sont serrées l'une contre l'autre par des écrous en acier inoxydable dans une cellule de polypropylène de haute densité. Les mesures d'impédance se font à la température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).

La première cellule Swagelock I à la figure 23 comporte quelques problèmes d'étanchéité, ce qui se traduit par des fuites lorsque toutes les composantes sont pressées entre elles et par l'évaporation du solvant qui assèche les membranes avec le temps. La conception de la première cellule ne permettait pas de contrôler la pression exercée sur les membranes contenant

l'électrolyte, l'écrasement des membranes conduisant à des fuites d'électrolyte par les côtés, d'où l'assèchement des membranes.

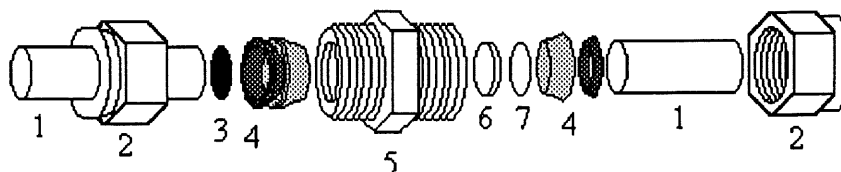


Figure 23. Cellule Swagelock I utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique (35).

- 1- Collecteur de courant en nickel.
- 2- Écrou en acier inoxydable (1/2 pouce de Swagelock).
- 3- Disque de lithium de 12 mm de diamètre.
- 4- Bague de serrage en polypropylène.
- 5- Corps de la cellule en polypropylène.
- 6- Membrane en microfibre de verre (Whatman).
- 7- Disque de lithium de 12 mm de diamètre.

Pour remédier à la situation, une nouvelle cellule (Swagelock II) a été imaginée. Un dessin de la deuxième cellule est illustré en coupe perspective à la figure 24. La particularité de la cellule Swagelock II est son petit diamètre interne de 10 mm au centre et qui joue le rôle de chambre à électrolyte. C'est un anneau sur lequel viennent s'appuyer de chaque côté des disques de lithium, ce qui rend plus étanche cette chambre à électrolyte. Un disque de lithium est déposé sur un collecteur de nickel (12 mm de diamètre) qui vient appuyer le lithium sur le petit diamètre de 10 mm. De cette façon, le lithium vient sceller un côté de la chambre à électrolyte. Le tout est pressé et fixé avec un écrou. Ensuite, deux membranes de 10 mm de diamètre sont introduites dans le petit compartiment au centre. Elles sont imbibées de l'électrolyte et la chambre à électrolyte est refermée avec un disque de lithium de 12 mm de diamètre qui vient s'appuyer de l'autre côté de l'anneau.

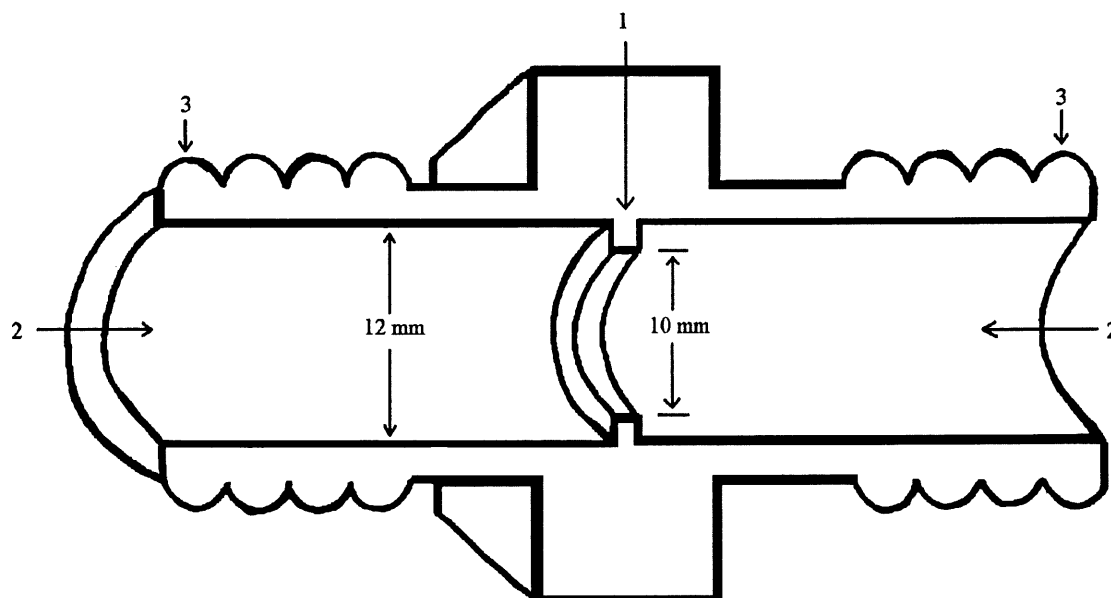


Figure 24. Cellule Swagelock II utilisée pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (coupe en perspective de la cellule).

- 1- Chambre à électrolyte de diamètre de 10 mm où sont déposées les membranes.
- 2- Entrée pour les collecteurs de courant en nickel et les disques de lithium de 12 mm de diamètre.
- 3- Filets pour visser les écrous.

Le tout est complété en pressant et en fixant le collecteur de nickel sur le lithium avec un écrou. De cette façon les membranes imbibées de l'électrolyte restent emprisonnées dans cette enceinte. Ainsi, l'évaporation (ou fuite) est mieux contrôlée et la pression exercée sur le lithium est beaucoup plus reproductible.

2.2.4 Mesures de cyclage.

La cellule employée est la même que pour les mesures d'impédance électrochimique à courant alternatif. Le cyclage s'effectue entre deux disques de lithium. La charge et la décharge des piles s'effectue à courant constant allant de 15 à 50 μA à l'aide de cycleurs (IREQ) sur lesquels les limites de potentiel en charge (10 mV) et en décharge (0 V) sont fixées. Les courbes chronopotentiométriques sont enregistrées à l'aide d'un enregistreur digital Chessell 346 ou un enregistreur mécanique Cole-Palmer instrument modèle 8373-20.

2.2.5 Mesures de cyclage à une température de 40°C.

Les mesures de cyclage à une température de 40°C emploient les mêmes appareils que les mesures de cyclage effectuées à la température ambiante. La cellule utilisée est le deuxième modèle. Les piles sont montées de la même façon et sont enduites de ruban adhésif isolant aux endroits où l'évaporation est susceptible de se produire. Les piles sont suspendues par un support isolant. Le support et les piles sont introduits dans une grosse cellule thermostatée et isolée. Des fils électriques munis de pinces passent à travers la double paroi de la cellule. Ils ont pour but de relier les piles aux appareils de mesure.

Tout ce système hermétique est sorti de la boîte à gants et connecté à un bain thermostaté Julabo F20. La cellule est purgée plusieurs fois à l'argon. Le solvant employé pour thermostatier la cellule est le méthanol (CH_3OH). La température du système est réglée à l'aide du bain thermostaté et la température est vérifiée à l'aide d'un thermomètre intégré dans la cellule.

2.3 Mesures d'analyse de surface.

2.3.1 Préparation des échantillons de lithium.

La préparation des échantillons de lithium pour l'utilisation des techniques d'analyse de surface est identique pour toutes les techniques utilisées soit : le XPS, le MEB et l'analyse élémentaire par rayons X. La préparation des échantillons se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Un morceau de lithium sur support de nickel de 5 mm² est découpé avec des ciseaux propres, ensuite le lithium est plongé dans un électrolyte choisi (ou un solvant seul) pendant un temps de plusieurs heures ou jours. Sachant que la réactivité du lithium envers l'électrolyte évolue avec le temps, le lithium, qui a réagi pendant un temps précis, est retiré pour faire l'étude de sa surface. Après le retrait du lithium de l'électrolyte, celui-ci est rincé avec le solvant correspondant à l'électrolyte pour enlever le sel de lithium avant le séchage. Le surplus de solvant est soigneusement enlevé avec un essuie-tout (Kimwipes). Par la suite, le morceau de lithium est déposé dans le sasse à vide pendant 12 heures, ainsi le reste du solvant s'évapore. Le séchage a pour but d'éviter de contaminer les chambres d'analyse des différentes techniques utilisées et d'empêcher que le reste du solvant continue de réagir jusqu'au moment de faire les analyses, ce qui fausserait le temps de réactivité. Après le séchage, le lithium est prêt à être analysé. Un disque de carbone collant sur les deux faces (Carbone JBS supplies, J.B. EM services Inc.) est déposé sur un porte échantillon d'acier inoxydable. Quatre morceaux de lithium peuvent être déposés sur le disque de carbone.

Il est nécessaire d'incorporer un standard de lithium servant de témoin pour une surface vierge. Ce même lithium sert de base de comparaison entre une surface avant et après réaction. Le standard est découpé et placé dans une bouteille pour une durée identique aux autres échantillons et est placé sous vide pendant 12 heures pour être ensuite collé sur le carbone.

2.3.2 Spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).

Un boîtier hermétique a été fabriqué pour le transport du porte-échantillons de la boîte à gants jusqu'à l'appareil. La figure 25 montre le modèle utilisé pour le transport des échantillons du XPS. Les porte-échantillons sont placés dans les orifices et sont fixés à l'aide de vis. On referme le couvercle en serrant les vis pour qu'il appuie fortement sur le joint d'étanchéité. Rendus à destination, les porte-échantillons sont transférés dans un sas sous argon où le technicien prend un porte-échantillon à tour de rôle et l'introduit dans la chambre du XPS. Le XPS est de marque Perkin Elmer et de modèle Phi-5500 ESCA system.

Les échantillons sont analysés par XPS en utilisant une radiation d'aluminium monochromatisée à 300 Watts. Les spectres sont acquis à haute résolution avec une bande passante de 11,75 eV. Les pics sont référés à la composante C-(C,H) de l'émission du C 1s à 284,8 eV. La déconvolution des spectres a été faite en utilisant le logiciel de Physical-Electronics et en utilisant une fonction mixte Gaussien-Lorentzien pour avoir une approximation de la forme des courbes. Une ligne de base de type "Shirley" fut utilisée avant de procéder à la déconvolution des courbes. Aucun lissage n'a été fait sur les courbes. Pour obtenir une évaluation des variations des espèces chimiques en profondeur, un décapage ionique a été fait sur les échantillons en utilisant un faisceau d'ions d'argon à 2 keV sur une région de 4 mm². Pour de telles conditions, la vitesse d'érosion de l'oxyde de silicium (SiO₂) est d'environ 10 Å/min. Les épaisseurs mentionnées par la suite sont basées uniquement sur cette valeur et doivent être considérées seulement à titre relatif (55).

2.3.3 MEB et analyse élémentaire par rayons X.

Le microscope électronique à balayage est un modèle JEOL JSM-840A. Les mesures de MEB et l'analyse élémentaire par rayons X se font sur le même appareil. Seul le détecteur change selon la technique voulue. La source d'électrons est un filament de tungstène à partir duquel les

électrons sont accélérés vers l'anode, dépendamment de la tension accélératrice appliquée qui peut varier entre 200 V et 40 kV. Le kilovoltage est choisi en fonction de la nature des échantillons. Pour le lithium, le kilovoltage se situe entre 5 et 20 kV. Le détecteur utilisé pour le MEB est un détecteur d'électrons secondaires qui est constitué d'un scintillateur à l'intérieur d'une cage de faraday. L'analyse élémentaire s'effectue à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie à fenêtre mince qui est capable de détecter tous les éléments qui ont un numéro atomique plus élevé ou égal au carbone (54).

La distance de travail est fixée à 39 mm pour l'analyse élémentaire tandis qu'elle varie pour le MEB. Le grossissement dépend de l'information recherchée. Il varie entre 15 et 12000X. Le boîtier utilisé pour le transport jusqu'à l'appareil est illustré à la figure 26. Il s'agit du boîtier qui s'insère dans le MEB avec une tige de métal et qui est fixé à une platine (plate-forme). Le couvercle est retiré avec la tige et remis en place une fois l'analyse terminée.

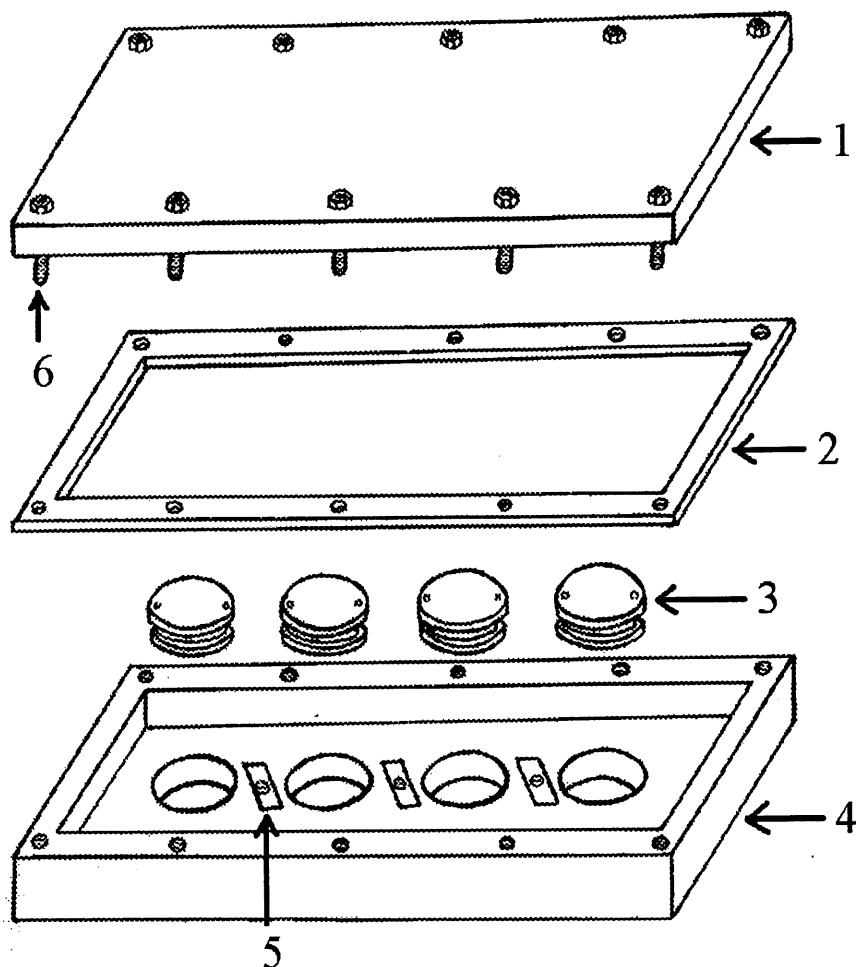


Figure 25. Boîtier hermétique pour le transport des échantillons pour les analyses XPS.

- 1- Couverture en acier inoxydable.
- 2- Joint d'étanchéité.
- 3- Porte-échantillons.
- 4- boîtier en acier inoxydable.
- 5- Fixation pour les porte-échantillons.
- 6- Vis.

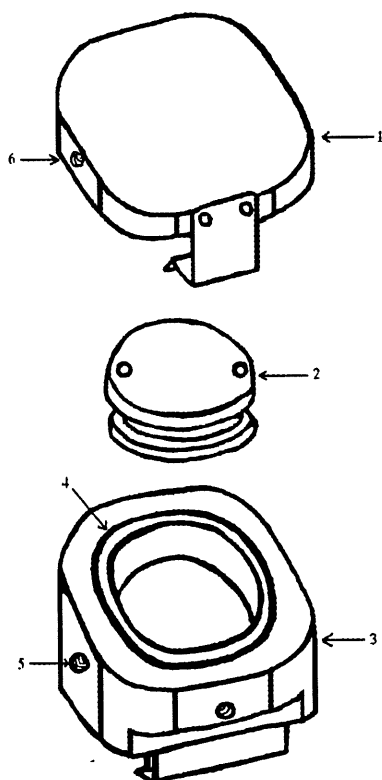


Figure 26. Boîtier hermétique pour le transport des échantillons pour les analyses du MEB et de l'analyse élémentaire par rayons X.

- 1- Couvercle en laiton.
- 2- Porte-échantillons en acier inoxydable.
- 3- Boîtier en laiton.
- 4- Joint d'étanchéité en caoutchouc (O-ring).
- 5- Endroit pour visser la tige pour l'insertion du boîtier dans le MEB.
- 6- Endroit pour visser la tige pour enlever le couvercle à l'intérieur du MEB.

CHAPITRE 3

MESURES À POTENTIELS CONTRÔLÉS

3.1 Étude électrochimique de différents électrolytes.

Dans cette étude, les solvants organiques aprotiques polaires doivent posséder plusieurs caractéristiques pour être utilisés comme solvant dans un électrolyte pour une pile liquide au lithium ou comme plastifiant dans un électrolyte polymère. Une de ces caractéristiques est la stabilité électrochimique du solvant dans l'intervalle de potentiels déterminé par les matériaux de la cathode et l'anode. Les systèmes visés sont ceux pouvant donner une fenêtre de potentiels de 4 V. Afin d'étudier le domaine d'électroactivité de nos électrolytes, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique à balayage. Cette technique permet de déterminer les bornes de potentiels de réactivité de l'électrolyte autant en réduction qu'en oxydation et elle permet aussi de souligner la présence de tous les processus électrochimiques qui peuvent subvenir entre ces deux murs de potentiels. Toutes ces mesures ont été effectuées avec une électrode de carbone vitreux.

Des études antérieures ont démontré l'importance du choix de l'électrode de travail (35). Cette électrode doit être la plus inerte possible sur une grande fenêtre de potentiels. Le matériau de l'électrode ne doit pas limiter la fenêtre de potentiels de travail de l'électrolyte. On doit aussi minimiser les phénomènes d'adsorption ou de passivation qui empêchent l'étude des processus électrochimiques propres à l'électrolyte. Il a été observé (30, 35) que, sur des surfaces nobles tels l'or et le platine dans des milieux nonaqueux avec un sel de lithium, plusieurs processus électrochimiques ont lieu. On observe un pic cathodique associé à la déposition sous-nernstienne (UPD) du lithium sur l'or et le platine et un pic anodique associé à la désorption sous-nernstienne (UPS). Le processus de réduction de l'eau présente dans l'électrolyte et des

pics d'oxydation et de réduction associés aux oxydes de surfaces sont aussi apparents. Sur le carbone vitreux, les seules réactions observables sont le phénomène d'intercalation du lithium qui se situe aux environs de 0,5 à 1 V vs Li/Li⁺ et un pic d'oxydation avant le mur du solvant qui semble relié à l'oxydation d'un produit préalablement formé en réduction. Des études ont démontré que l'inertie du carbone vitreux n'est pas reliée à une quelconque passivation de l'électrode qui empêcherait les autres processus faradiques de survenir sur la surface du carbone (35).

Dans cette étude, nous avons déterminé la fenêtre de potentiels de plusieurs solvants qui proviennent de deux familles, les glymes et les sulfamides (voir annexe A). Les électrolytes sont composés de ces solvants et du sel de lithium LiTFSI. Les nouvelles sulfamides de première et de deuxième génération ont été analysées pour déterminer leurs potentiels de stabilité électrochimique et ainsi pouvoir vérifier si la substitution d'un ou des groupements éthyles par l'ajout d'un ou des groupements méthyles et/ou d'un ou des groupements méthoxyéthyles améliore l'inertie de l'électrolyte et/ou augmente la plage de potentiels. La fenêtre de potentiels est limitée par deux phénomènes, la limite en réduction par l'intercalation du lithium sur le carbone vitreux et la limite en oxydation par la dégradation du solvant. Il est important de noter qu'il n'existe pas encore de données disponibles au sujet de ces nouveaux solvants. On peut retrouver dans la littérature quelques articles sur la TESA (35-38), mais à ce qui a trait aux nouvelles sulfamides synthétisées, il existe peu d'informations sur ces sulfamides et aucune sur les propriétés électrochimiques qui leur sont attribuées.

3.1.1 Fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération.

L'étude voltampérométrique des systèmes EGDME-PTBA, TESA-PTBA et EGDME-LiTFSI sur carbone vitreux a permis d'isoler et de connaître les processus électrochimiques propres à la TESA et au sel LiTFSI.

À la figure 27, on présente le voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux. La fenêtre de potentiels se situe entre 0,30 V et 4,55 V vs Li/Li⁺. Un phénomène d'oxydation est présent au potentiel à 3,75 V vs Li/Li⁺ seulement si le balayage de potentiels a été effectué préalablement dans la région de 0,3 à 1,0 V vs Li/Li⁺. Des phénomènes de réduction sont observés entre 0,5 V et 1,0 V ainsi qu'à 1,4 V vs Li/Li⁺.

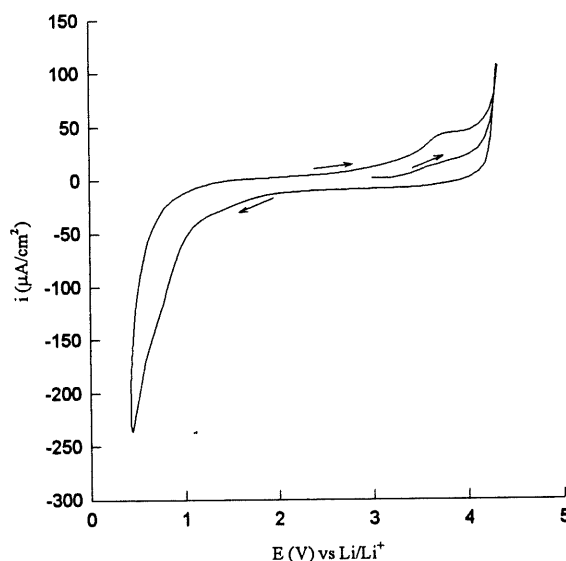


Figure 27. Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).

On note l'intercalation du lithium dans le carbone entre le potentiel de 0,5 V et 1,0 V vs Li/Li⁺. Par contre, cette région peut cacher des phénomènes de réduction du solvant ou autres contaminants. En employant le sel PTBA, on remplace le cation lithium par le cation tétrabutylammonium. Ce cation, très gros comparativement au Li⁺, ne s'intercale pas dans le carbone. De plus, ce cation se réduit à des potentiels plus négatifs que le cation lithium, cela permet d'observer le comportement du solvant à des potentiels négatifs.

À la figure 28, on présente le voltampérogramme de l'électrolyte TESA-PTBA 0,1 M sur une électrode de carbone vitreux. Tous les processus électrochimiques observés sont associés au solvant TESA. À la figure 28 a, on note deux pics de réduction aux potentiels de 0,5 V et 0,85 V vs Li/Li⁺, à la figure 28 b, lorsque le potentiel est balayé seulement entre 2,7 et 4,2 V vs Li/Li⁺ (région anodique), aucun pic n'est observé. Les pics de réductions sont présents seulement lorsque le balayage est effectué entre 2,7 et 0 V vs Li/Li⁺ (région cathodique), même si on atteint pas des potentiels anodiques. Pour observer un pic anodique, il faut d'abord faire un balayage cathodique et revenir vers des potentiels anodiques. On attribue les pics de réduction observés à la réduction de la TESA et le pic d'oxydation observé à 4,0 V vs Li/Li⁺ ne serait pas associé à l'oxydation de la TESA mais plutôt à l'oxydation du produit de réduction de la TESA formé dans la région cathodique (35).

Le comportement électrochimique du sel LiTFSI est semblable à celui de la TESA (35). Le comportement du LiTFSI a été obtenue en étudiant d'abord le système EGDME-PTBA qui est très inerte, auquel on ajoute une petite quantité de LiTFSI et on obtient les pics caractéristiques du sel LiTFSI. Les processus anodiques sont présents seulement après la formation des produits de réduction de LiTFSI.

Après analyse du système TESA-LiTFSI sur électrode de carbone vitreux, on peut affirmer que le pic de réduction comporte à la fois la réduction de la TESA et de l'anion TFSI et l'intercalation du lithium. Il en est de même pour le pic d'oxydation, il comprend la contribution des produits de réduction de la TESA et de l'anion TFSI. On peut aussi dire qu'en présence de LiTFSI, on observe le déplacement de la limite cathodique vers des potentiels plus positifs, ce phénomène est associé à l'intercalation du lithium dans le carbone. L'insertion du lithium dans le carbone a pour effet de rendre la surface plus réactive. La TESA est donc réduite à des potentiels un peu plus positifs.

Le comportement électrochimique semblable de la TESA et du LiTFSI sur l'électrode de carbone vitreux, semble indiquer que la réduction de ces produits s'effectue à l'aide d'un

groupement commun aux deux molécules. La fonction N-SO₂ est un groupe électroattracteur qui facilite la réduction de l'espèce en abaissant l'énergie de la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée) et de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée). Lorsque l'énergie de la LUMO est plus basse, il est plus facile d'y introduire un électron et de réduire l'espèce en question. Nous démontrerons dans une section du chapitre 4, que les mécanismes de réduction des sulfamides et du sel LiTFSI ont effectivement comme point de départ cette fonction électroactive.

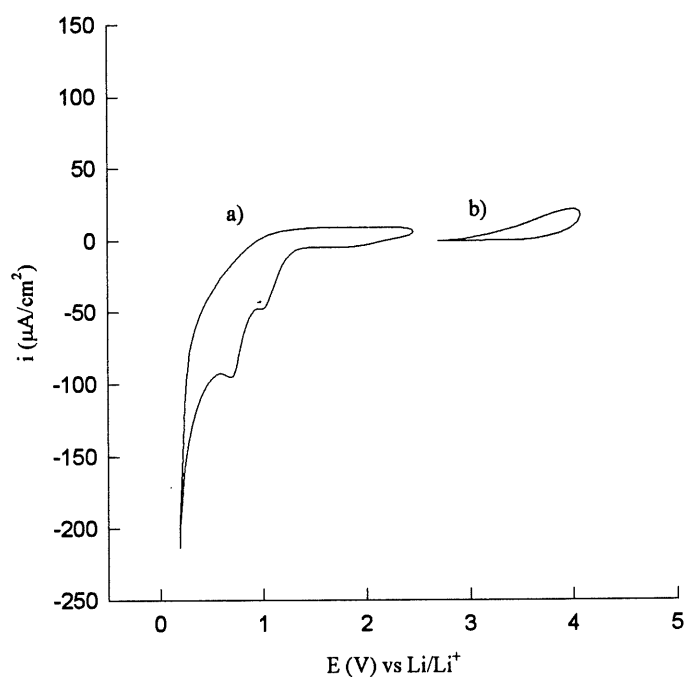


Figure 28. Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-PTBA 0,1 M sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).

Toutes ces mesures sont effectuées avec une électrode de travail de carbone vitreux et à une vitesse de balayage de potentiel de 20 mV s^{-1} et une concentration de LiTFSI de 0,37 M. Au

tableau 1, nous résumons les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique. Ces résultats sont comparés à celui obtenu avec la TESA.

Tableau 1. Fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération.

Solvant (LiTFSI 0,37 M)	Fenêtre de potentiels (Volts) $\pm 0,1$
TESA	4,3 *
Me, Me, Me', Et'-sulfamide (S2)	4,3
Me, Me, Et', Et'-sulfamide (S3)	4,6
Me, Et, Me', Et'-sulfamide (S4)	4,5
Me, Et, Et', Et'-sulfamide (S5)	4,5

* Tiré de la référence (35).

La figure 29 illustre un exemple d'un voltampérogramme issue d'une sulfamide de première génération en présence de LiTFSI. Les voltampérogrammes des électrolytes comprenant les sulfamides de première génération sont illustrés à l'annexe D. Les voltampérogrammes de sulfamides de première génération se comportent tous de la même façon. La fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération varie entre 4,3 et 4,6 V vs Li/Li⁺.

Cette analyse est surtout focalisée sur la détermination de la fenêtre de potentiels. Les impuretés, qui peuvent être présentes, sont souvent des sous-produits de la synthèse des sulfamides ou des réactifs qui n'ont pas réagi pour former les sulfamides. Les sulfamides issues des synthèses sont purifiées par plusieurs distillations successives, mais on ne peut purifier complètement le produit. L'eau est très souvent le contaminant.

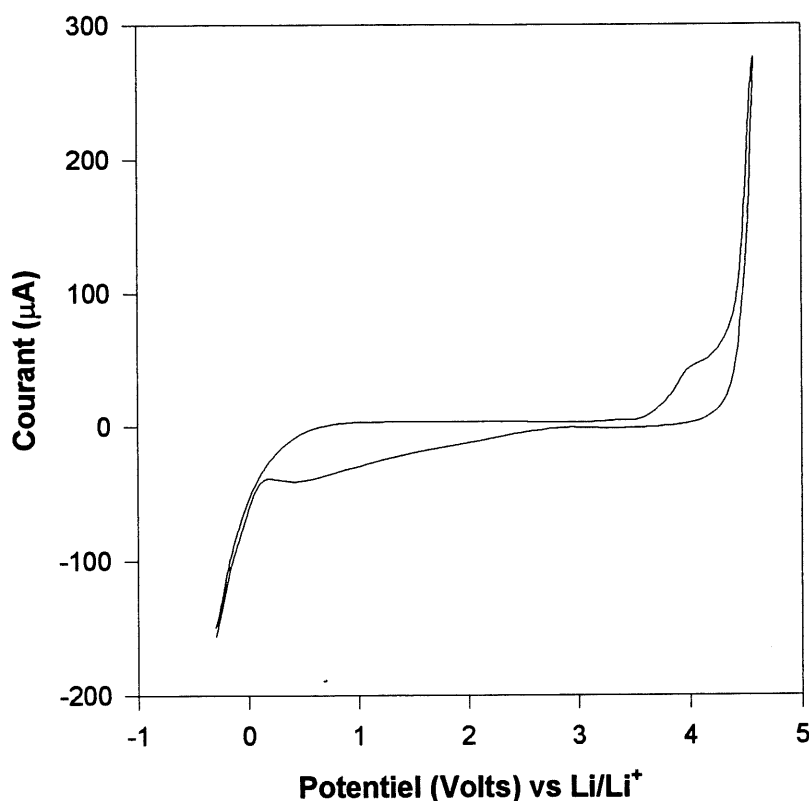


Figure 29. Voltampérogramme de l'électrolyte S5-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Pour toutes les sulfamides de première génération, on remarque que pour observer le pic anodique, il faut d'abord faire un balayage cathodique et ensuite revenir vers des potentiels anodiques. Les pics d'oxydation sont associés à l'oxydation des produits de réduction des sulfamides. D'après ces observations, on peut, en général, affirmer que le fait d'avoir substitué un ou des groupements éthyles par un ou des groupements méthyles fait varier la valeur de la fenêtre de potentiels d'environ 200 à 300 mV. La caractérisation des produits qui sont formés en réduction sera élaborée à la section 3.2.

3.1.2 Fenêtre de potentiels des sulfamides de deuxième génération.

L'étude de la stabilité et du comportement électrochimique des sulfamides de deuxième génération en présence de sel LiTFSI a aussi été effectuée avec une électrode de travail de carbone vitreux, à une vitesse de balayage de potentiel de 20 mV s^{-1} et à une concentration de LiTFSI de 0,37 M. Au tableau 2, nous résumons les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique. Ces résultats sont comparés à celui obtenu avec la TESA.

Tableau 2. Fenêtre de potentiels des sulfamides de deuxième génération.

Solvant (LiTFSI 0,37 M)	Fenêtre de potentiels (Volts) $\pm 0,1$
TESA	4,3 *
Me, Me, Me', EtOMe'-sulfamide (S6)	4,6
Me, Me, Et', EtOMe'-sulfamide (S7)	4,3
Et, Et, Me', EtOMe'-sulfamide (S8)	4,5
Et, Et, Et', EtOMe'-sulfamide (S9)	4,6

* Tiré de la référence (35).

La figure 30 illustre un exemple d'un voltampérogramme issue d'une sulfamide de deuxième génération en présence de LiTFSI. Les voltampérogrammes des électrolytes sont illustrés à l'annexe D. Lorsque le balayage de potentiels va de 0,5 V à 2,7 V vs Li/Li⁺, on remarque la désintercalation du lithium (pour certain système, elle est plus évidente). Du côté anodique, on note la présence d'une région de 3,7 V à 4,2 V vs Li/Li⁺ qui comporte un courant anodique et qui est associée à l'oxydation des produits de réduction des solvants et du sel, qui sont préalablement formés.

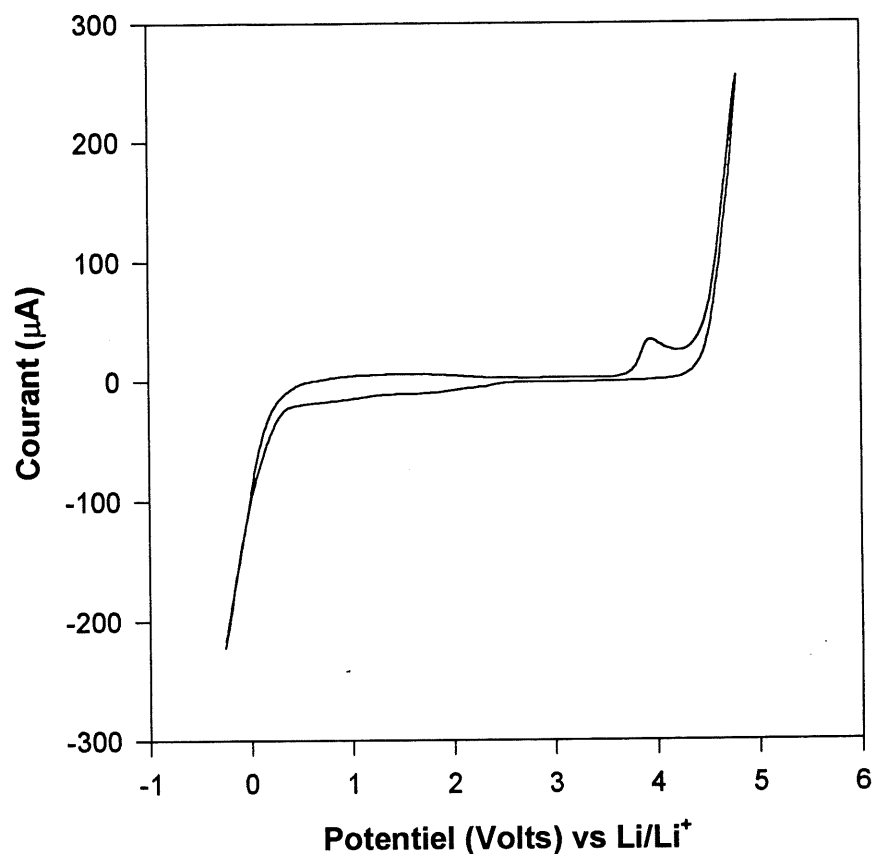


Figure 30. Voltampérogramme de l'électrolyte S6-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

La valeur de la fenêtre de potentiels ainsi que le profil des voltampérogrammes des sulfamides de deuxième génération ne diffèrent pas tellement de la valeur de la fenêtre de potentiels des sulfamides de première génération.

D'après ces observations, on peut affirmer que le fait d'avoir substitué un ou des groupements éthyles par un ou des groupements méthyles et/ou des groupements méthoxyéthyles augmente

la valeur de la fenêtre de potentiels d'environ 200 à 300 mV par rapport à la TESA. La valeur de la fenêtre de potentiels de toutes les sulfamides est plus grande que 4 V, cependant l'utilisation de ces solvants dans une pile rechargeable au lithium de 4 V est compromise, car les phénomènes de réduction du solvant et d'oxydation du produit de réduction du solvant limitent le cyclage de ces piles à un intervalle d'environ 3,3 à 3,5 V.

Malgré la fenêtre de potentiels identique pour toutes les sulfamides, il en demeure pas moins que les produits de réduction et les produits d'oxydation des sulfamides préalablement réduites sont différents entre chaque famille de sulfamides. Le point intéressant à vérifier est comment ces produits de réduction et d'oxydation vont influencer l'interface Li/électrolyte, car les produits formés à l'interface peuvent former une couche de passivation bloquante ou non bloquante au passage des ions lithium. Ce point sera discuté au chapitre 4.

3.1.3 Fenêtre de potentiels des glymes.

Les solvants non-aqueux les plus étudiés sont sûrement les alkyls carbonates et les éthers. Les plus connus sont le PC, le EGDME, le EC, etc. Les électrolytes sont surtout composés de ces solvants en présence des sels de lithium comme le LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 et LiAsF_6 , dernièrement se sont ajoutés les sels LiSO_3CF_3 et $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Les électrodes utilisées sont des électrodes de métaux nobles. Néanmoins, la fenêtre de potentiels de ces électrolytes est supérieure à 4 V (30, 56), elle se chiffre à environ 5 V.

Les mesures voltampérométriques de la famille des glymes en présence de LiTFSI sont effectuées avec une électrode de travail de carbone vitreux et à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} . Au tableau 3, nous résumons les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique. Ces résultats sont comparés à celui obtenu avec la TESA. (voir annexe A pour la nomenclature des glymes).

Tableau 3. Fenêtre de potentiels des glymes.

Solvant	Concentration de LiTFSI (mol/L) $\pm 0,01$	Fenêtre de potentiels (Volts) $\pm 0,1$
TESA	0,37	4,3 *
EGDME	1,25	5,2
2EGDME	0,99	5,2
3EGDME	0,89	5,5
4EGDME	0,97	5,5

* Tiré de la référence (35).

La figure 31 illustre un exemple d'un voltampérogramme issue de la famille des glymes en présence de LiTFSI. Les mesures de voltampérométrie cyclique des glymes sont effectuées à la concentration en LiTFSI de conductivité maximale. En présence de LiTFSI, les glymes possèdent une valeur de fenêtre de potentiels d'environ 5,2 ou de 5,5 V vs Li/Li⁺. Les voltampérogrammes des électrolytes sont illustrés à l'annexe D. Les voltampérogrammes des glymes affichent tous le même profil, c'est-à-dire qu'ils possèdent une région où l'on détecte un courant cathodique. Cette région varie entre 0,5 V et 2,5 V vs Li/Li⁺ et elle comprend l'intercalation du lithium dans le carbone et la réduction du sel LiTFSI. Du côté anodique, on note la présence d'une région de 3,7 V à 4,5 V vs Li/Li⁺ qui comporte un courant anodique et qui est associée à l'oxydation des produits de réduction du sel, qui sont préalablement formés. Le LiTFSI, tout comme les sulfamides, a une réaction spécifique sur le carbone.

La fenêtre de potentiels des glymes est nettement supérieure aux sulfamides en présence de LiTFSI. La raison qui explique peut-être ceci est que les glymes ne possèdent pas le groupement électroattracteur N-SO₂ des sulfamides qui facilite la réduction et ils ne possèdent pas non plus de bon groupement électrodonneur qui facilite l'oxydation.

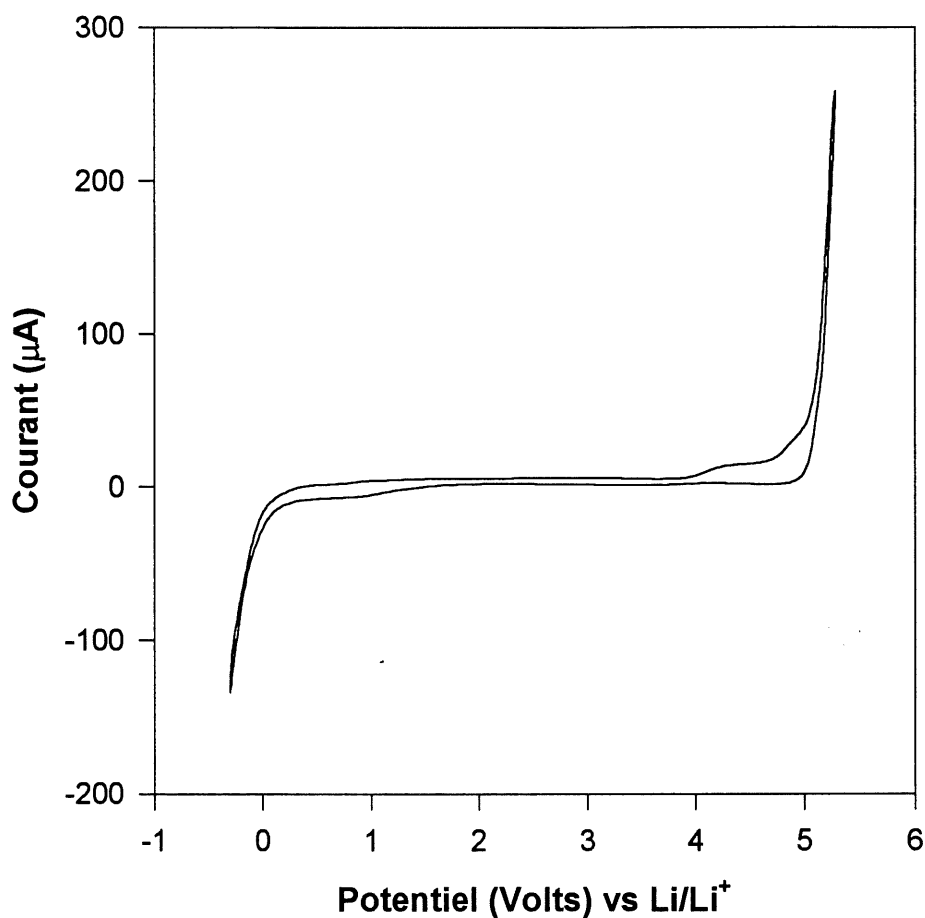


Figure 31. Voltampérogramme de l'électrolyte 3EGDME-LiTFSI 0,89 M sur une électrode de carbone vitreux, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Ces observations permettent d'affirmer que le fait d'avoir augmenté le nombre de groupements éthoxyles fait légèrement varier la valeur de la fenêtre de potentiels. On remarque une légère augmentation de la fenêtre de potentiels qui passe de 5,2 V (pour le EGDME et le 2EGDME) à 5,5 V (pour le 3EGDME et le 4 EGDME). C'est une augmentation de 300 mV lorsque la molécule de glyme possède 3 ou 4 groupements éthoxyles.

3.2 Électrolyse des sulfamides.

Les produits de réduction des sulfamides sur électrode de carbone vitreux ont été analysés après électrolyse. Grâce à l'étude voltampérométrique, nous avons déterminé le potentiel auquel se produit la réduction des sulfamides. Pour former et caractériser ce produit, il suffit d'appliquer un potentiel de réduction fixe à 0,3 V vs Li/Li^+ pendant plusieurs jours sur l'électrode de travail. À ce potentiel commence aussi l'intercalation du lithium. L'électrode de travail est une plaque de carbone qui possède une surface de 4 cm^2 . Une certaine quantité de coulomb est passée dans la solution, mais la plupart du courant sert à l'intercalation du lithium dans le carbone vitreux et à la déposition du lithium (dendrite), cependant une partie du courant sert à réduire le solvant et une quantité détectable du produit de réduction a été trouvée dans la solution électrolysée. Il est difficile de dire quel pourcentage de la charge totale d'une électrolyse participe seulement à la réduction de l'électrolyte, car il y a plusieurs processus au potentiel choisi et fixé, en plus, lorsque le lithium s'intercale et/ou se dépose, il rend la surface plus réactive, rendant la réduction du solvant plus facile. Pour connaître exactement la charge utilisée pour réduire le solvant, il faudrait faire une étude plus approfondie avec les techniques de voltampérométrie et d'électrolyse et utiliser une électrode tournante à disque et à anneau. Cependant, le but de ces électrolyses était de caractériser les produits de réduction et déterminer les mécanismes.

Nous avons analysé des échantillons prélevés à différents temps provenant du compartiment de l'électrode de carbone vitreux (électrode de travail) de la cellule électrochimique. Les analyses des échantillons ont été faites par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) afin de pouvoir caractériser le produit de réduction des sulfamides. Chacun des électrolytes a été d'abord analysé par GC-MS avant électrolyse afin de comparer les produits détectables.

3.2.1 Électrolyse de la TESA.

Les figures 32 à 35 représentent les chromatogrammes et les spectres de masse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M pour un temps d'électrolyse d'environ 170 heures. La figure 32 est le chromatogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M après 170 heures. On remarque à la figure 32, le pic 1 avec un temps de rétention de 8,14 minutes et le pic 2 avec le temps de rétention d'environ 8,59 minutes. Le pic 1 représente le produit de réduction du solvant qui possède une masse molaire de 180,2646 g/mol et le pic 2 représente la TESA qui est le constituant majoritaire de l'électrolyte et dont la masse molaire est de 208,3182 g/mol. On peut affirmer ceci à l'aide des spectres de masse qui confirment la masse des produits. De plus, le chromatogramme de l'électrolyte avant électrolyse (voir annexe D) ne possède qu'un seul pic et son spectre de masse chiffre la masse à 208 g/mol (TESA). Ainsi le pic 1 à la figure 32 dans le chromatogramme de la TESA électrolysée est attribué au produit de réduction.

La figure 33 représente le spectre de masse du produit associé au pic 2 à 8,59 minutes. Le spectre de masse du pic 2 donne une masse molaire 208 g/mol pour le produit. Cette masse correspond à celle de la TESA, qui a une masse molaire de 208,3182 g/mol. Par la suite la molécule de TESA subit des fragmentations successives, auxquelles sont rattachées des masses molaires correspondantes. Ce spectre confirme que le produit au pic 2 est bien la TESA.

La figure 34 représente un agrandissement de la zone du pic 1 du chromatogramme de la figure 32. À la figure 35, on représente le spectre de masse du produit de réduction, qui possède une masse de 180 g/mol. Ce produit correspond à la TESAH (3Et, H-sulfamide) dont la masse molaire est de 180,2646 g/mol. L'identification du pic 1 est confirmée par le chromatogramme de la TESAH pur, donnant le même temps de rétention et spectre de masse.

Cette première analyse propose que la réduction de la TESA brise le lien entre l'azote et le carbone de l'éthyle. La réduction de la molécule remplace l'éthyle par un hydrogène et donne la TESAH. La réduction de la TESA se fait à des potentiels très négatifs, car l'énergie de liaison (ΔH) dans le lien simple entre l'azote et le carbone est de 305 kJ/mol (57). La figure 36 montre le voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI étudié entre les potentiels 3,0 et 4,4 V vs Li/Li⁺ sur carbone vitreux avant et après l'ajout de la TESAH. On voit qu'avant l'ajout de la TESAH (solvant synthétisé par le groupe Gravel), la TESA ne semble pas s'oxydée pendant le balayage anodique. Lorsqu'on ajoute la TESAH, on remarque l'apparition d'un pic à 4,2 V vs Li/Li⁺ qui prouve bien que le processus d'oxydation observé est en fait l'oxydation de la TESAH.

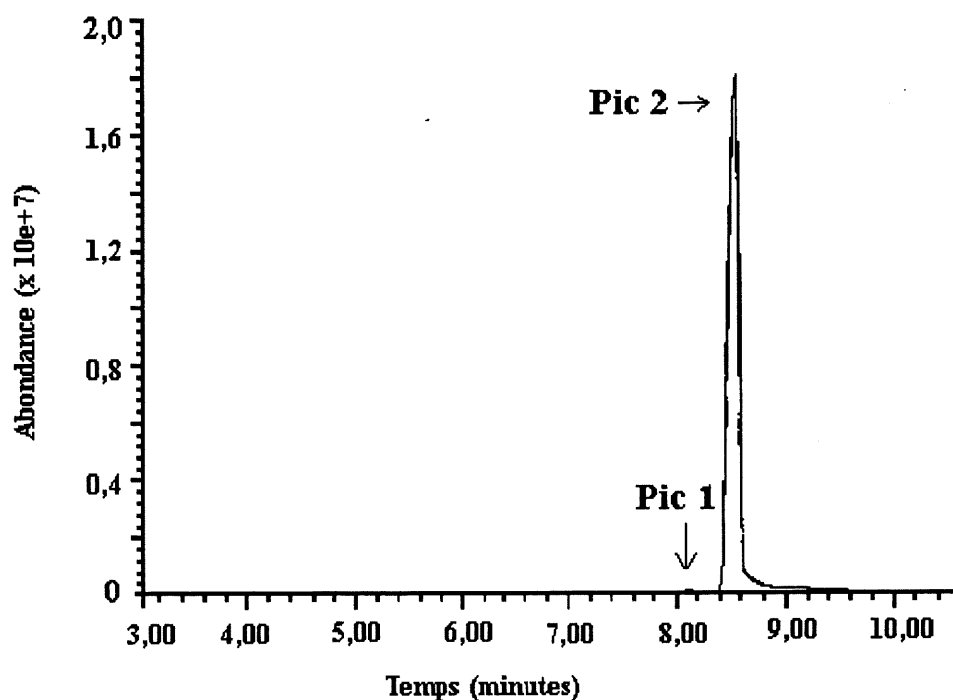


Figure 32. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.

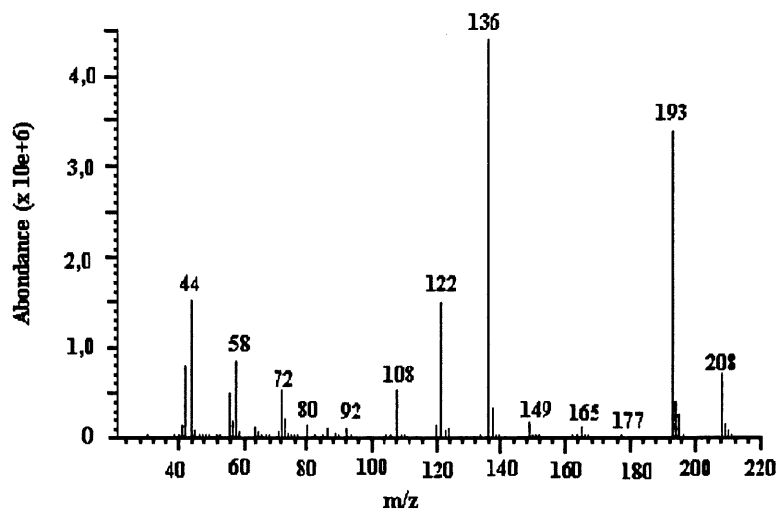


Figure 33. Spectre de masse associé au pic 2 à 8,59 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.

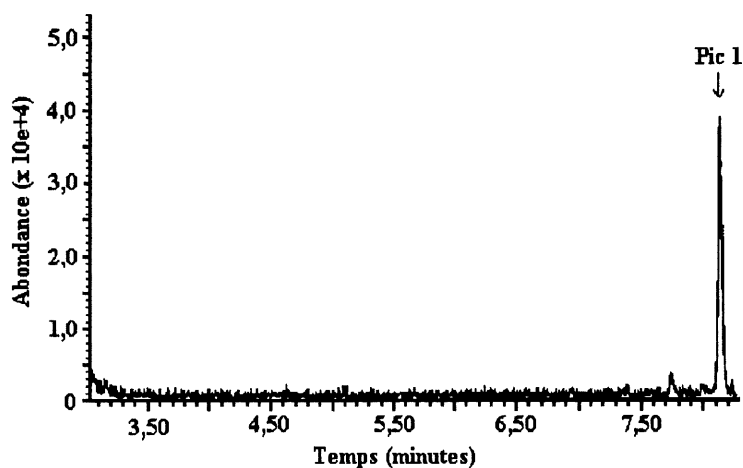


Figure 34. Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.

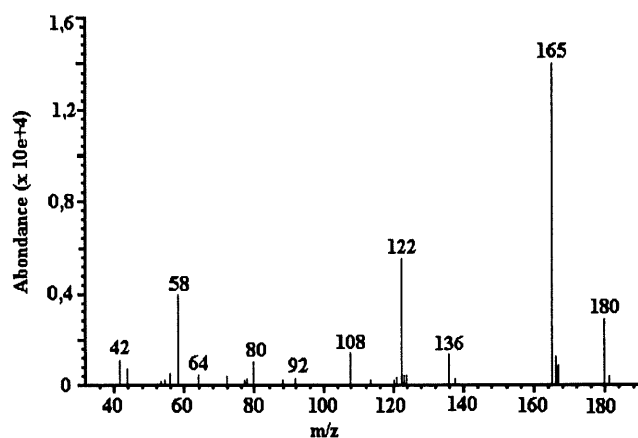


Figure 35. Spectre de masse associé au pic 1 à 8,14 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 170 heures.

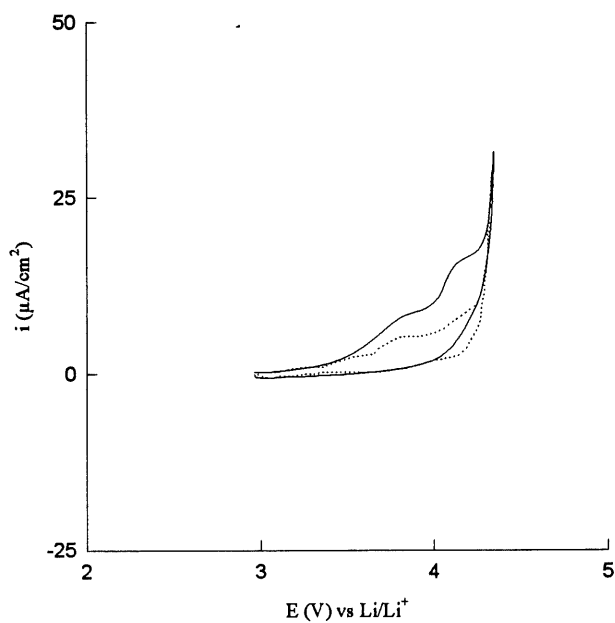


Figure 36. Voltampérogramme de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M sur une électrode de carbone vitreux sans l'ajout de TESA (·····) et avec l'ajout de TESA (—), ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (35).

3.2.2 Électrolyse du solvant S3.

La sulfamide S3 de première génération comportant des groupements méthyles et éthyles a aussi été électrolysée. Aux figures 37 à 41, nous avons les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et les spectres de masse associés à l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M (S3 = Me, Me, Et', Et'-sulfamide) pour un temps d'électrolyse d'environ 120 heures dont 72 heures sont effectuées à un potentiel de 0,35 V vs Li/Li⁺ suivi de 48 heures à un potentiel plus négatif de 0,2 V vs Li/Li⁺. Ce système possède trois sels, deux sels de lithium et un de perchlorate. Nous avons voulu voir si le fait d'avoir différents sels pouvait influencer le produit de réduction du solvant. Le potentiel de réduction est toujours fixé près du potentiel d'intercalation du lithium.

Le chromatogramme de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M avant électrolyse n'a pas été effectué, mais l'électrolyse de cet électrolyte après 72 heures à un potentiel d'environ 0,35 V vs Li/Li⁺ n'a rien donné, pas de changement de coloration de la solution, pas de formation de dendrites. Les 72 heures d'électrolyse à ce potentiel de 150 mV plus positif que la suite de l'électrolyse ne semblent pas avoir aucun effet sur la réaction. On considère que l'analyse de l'électrolyte avant électrolyse donnerait les mêmes résultats que ceux obtenus après 72 heures d'électrolyse à un potentiel apparemment trop positif. Le chromatogramme de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M après 72 heures d'électrolyse (à 0,35 V vs Li/Li⁺) révèle la présence de 2 pics (voir annexe D). Le pic 2 à 7,10 minutes est attribué au solvant S3 et son spectre de masse le prouve, la masse de S3 étant de 180 g/mol. Par contre, le pic 1 à 5,22 minutes possède une masse de 152 g/mol, ce pic est attribué à la présence de 4Me-sulfamide, cette molécule possède une masse de 152 g/mol. La raison de la présence de la 4Me-sulfamide est qu'il s'agit d'un sous-produit de la synthèse du solvant S3, même après sa distillation et purification.

La figure 37 contient le chromatogramme de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M après 120 heures. On remarque que l'électrolyse de ce système fait apparaître un troisième pic, identifier pic 2 à la figure 37. Trois pics majeurs sont observés soit : le pic 1 avec un temps de rétention de 5,22 minute, le pic 2 à 6,17 minutes et le pic 3 à 7,07 minutes. Le pic 3 représente le solvant S3. Le pic 1 représente la 4Me-sulfamide et le pic 2 est attribué au produit de réduction S3H (Me, Me, Et', H'-sulfamide).

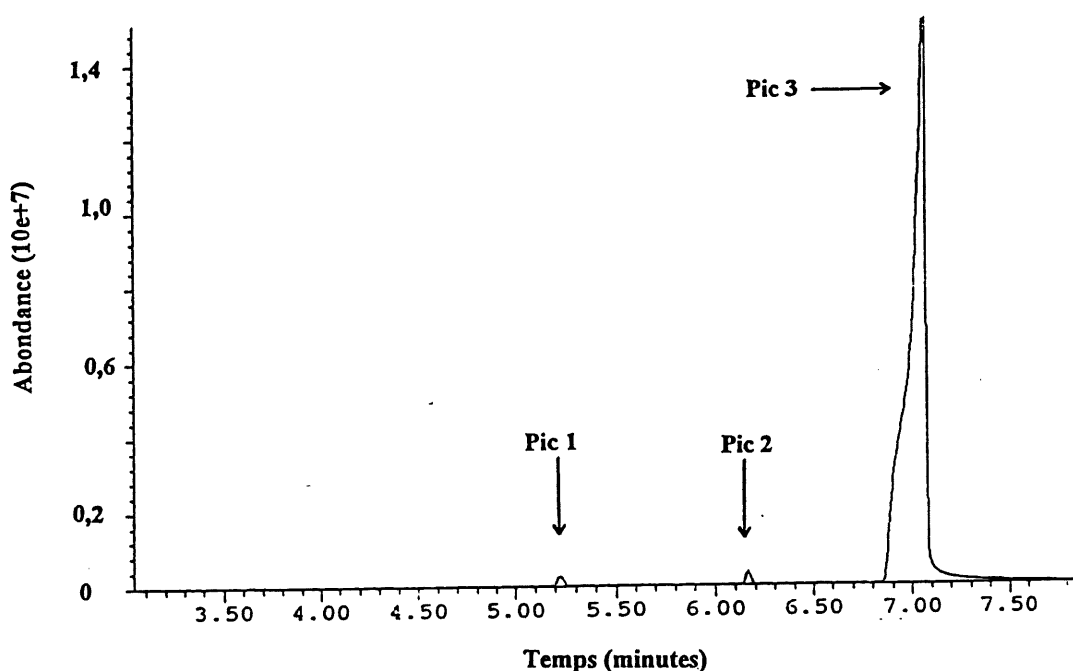


Figure 37. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.

La figure 38 représente le spectre de masse associé au pic 3 à 7,07 minutes et donne une masse molaire 180 g/mol. Ce pic correspond au solvant S3 qui possède une masse molaire de 180,2646 g/mol. Les masses associées à chaque fragmentation successive, correspondent bien à la fragmentation de la molécule S3.

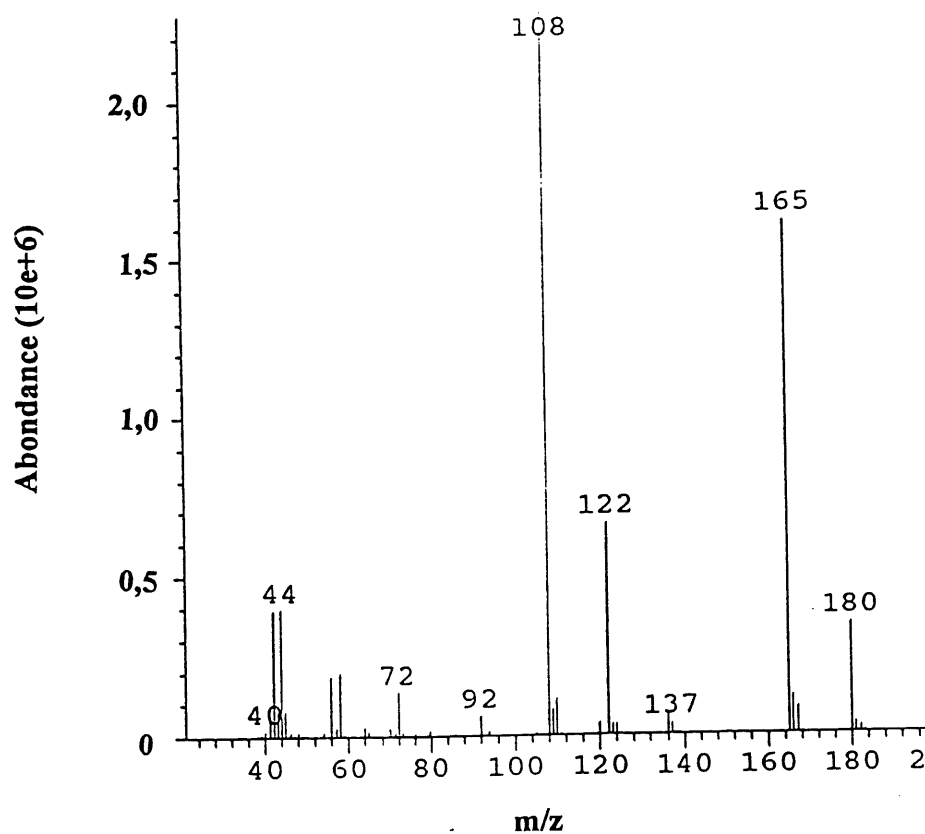


Figure 38. Spectre de masse associé au pic 3 à 7,07 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.

On représente à la figure 39, un agrandissement du chromatogramme obtenu à la figure 37. C'est un agrandissement de la zone on l'on aperçoit le pic 1 et 2. Le pic 1 est attribué au 4Me-sulfamide et possède un temps de rétention de 5,22 minutes et son spectre de masse est illustré à la figure 40. La molécule complète possède une masse de 152 g/mol. Ce produit correspond au composé suivant : la Me, Me, Et', H'-sulfamide (appelé S3H) (masse molaire de 152,211 g/mol).

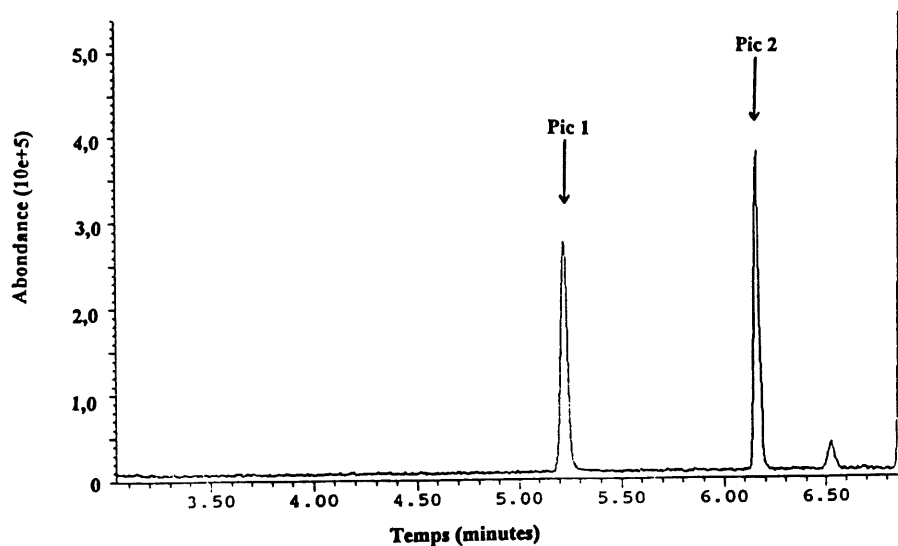


Figure 39. Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.

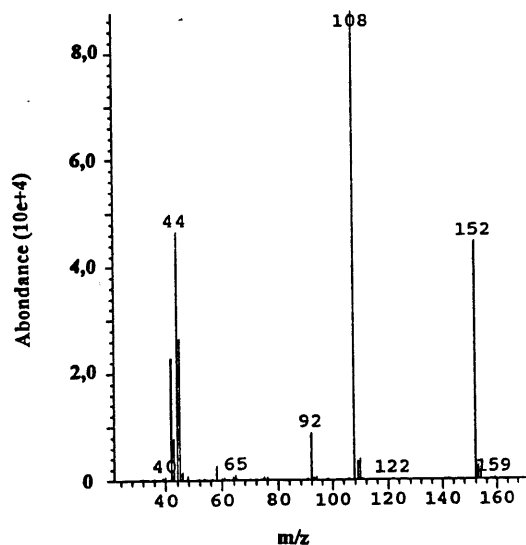


Figure 40. Spectre de masse associé au pic 1 à 5,22 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.

On remarque que le spectre de masse du pic 2 illustré à la figure 41, nous donne aussi une masse de 152 g/mol, mais les fragments sont différents de ceux du pic 1. La comparaison des chromatogrammes des électrolyses de 72 et de 120 heures permet de dire que le pic 2 (nouveau pic) est associé au produit de réduction du solvant S3 (S3H) (152,211 g/mol).

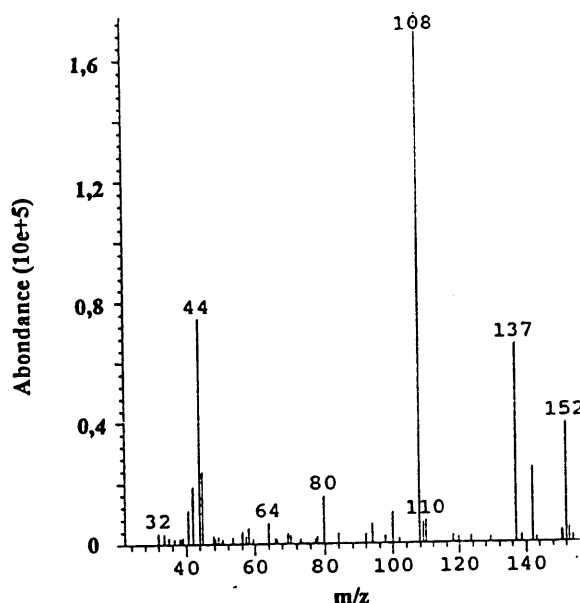


Figure 41. Spectre de masse associé au pic 2 à 6,17 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 120 heures.

Cette deuxième analyse propose que la réduction du solvant S3 brise le lien entre l'azote le carbone de l'éthyle. On remarque que la réduction du solvant élimine préférentiellement le groupement éthyle au lieu du groupement méthyle, ce qui confère une sélectivité au processus de réduction du solvant. La réduction de la molécule remplace l'éthyle par un hydrogène et cela conduit à la molécule S3H. Nous savons que la réduction des solvants passe par des mécanismes radicalaires et la formation d'un radical éthyle est plus importante que la formation d'un radical méthyle du point de vue stabilité. Nous verrons plus en détails les mécanismes de réduction au chapitre 4.

Il semble que la présence des trois sels n'influence pas vraiment le processus de réduction du solvant S3. La présence du sel de perchlorate (PTBA) ne joue pas un rôle déterminant dans l'électrolyse du solvant. La réduction du TBA^+ dans un milieu aprotique est très difficile. Lorsqu'on ajoute un électron au TBA^+ , il forme le radical terbutyle qui, s'il n'est pas protoné par la suite, demande un potentiel encore plus négatif pour lui ajouter un autre électron et former ainsi l'anion terbutyle. Tandis que le processus de réduction du lithium est beaucoup plus simple, il accepte un électron et il se dépose sous forme de lithium métallique sur ou dans le carbone vitreux.

3.2.3 Électrolyse du solvant S6.

Des sulfamides de deuxième génération, ce sont les résultats du solvant S6 qui sont les plus importants. Le solvant S6 comporte 3 méthyles et un groupement méthoxyéthyle. Cette sulfamide a une réactivité limitée envers le lithium métallique et forme une couche de passivation peu résistive (voir chapitre 4). Nous venons de voir que la réduction des sulfamides de première génération est sélective et que la coupure se fait entre l'azote et le groupement éthyle, au lieu du groupement méthyle. Pour la molécule S6, qui ne possède pas de groupements éthyles, on peut s'attendre à ce que la réduction produise une coupure pour former le radical méthoxyéthyle ou le radical méthyle.

Aux figures 42 à 45, nous avons les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et les spectres de masse associés à l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M (S6 = Me, Me, Me', EtOMe'-sulfamide) pour un temps d'électrolyse d'environ 168 heures. Le potentiel de réduction est toujours fixé près du potentiel d'intercalation du lithium (vers 0,3 V vs Li/Li^+). L'analyse par chromatographie de l'électrolyte S6-LiTFSI 0,37 M avant électrolyse (annexe D) révèle encore la présence de deux pics, l'un étant le solvant S6 et l'autre, le sous-produit de la synthèse du solvant S6. Le sous-produit est toujours la 4Me-sulfamide.

La figure 42 contient le chromatogramme de l'électrolyte S6-LiTFSI 0,37 M après 168 heures. On note seulement la présence de deux pics à la figure 42, le pic 1 avec un temps de rétention de 5,24 minutes et le pic 2 à environ 8,42 minutes. Le pic 1 représente la 4Me-sulfamide et le pic 2 représente le solvant S6 qui est le constituant majoritaire de l'électrolyte.

À première vue, il semble que le solvant S6 ne se réduit pas, car on ne retrouve que deux pics, soit celui du solvant et celui de la 4Me-sulfamide. Ce sont les mêmes pics que nous avons observés dans les chromatogrammes de l'électrolyte avant l'électrolyse (annexe D). Cependant, une autre raison pourrait expliquer le comportement de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M. Nous pensons que le solvant S6 se réduit et il forme la 4Me-sulfamide comme produit de réduction, ce qui expliquerait qu'on ne retrouve que deux pics sur les chromatogrammes après électrolyse. De plus, nous avons vu précédemment que la réduction d'une sulfamide comportant des groupements méthyles et éthyles ne semble pas former de radicaux méthyles, ce qui ne laisse qu'une seule possibilité pour la réduction du solvant S6, soit la formation d'un radical méthoxyéthyle ou méthoxyméthyle. Pour former la 4Me-sulfamide, on passe par un mécanisme de formation du radical méthoxyméthyle. Notre hypothèse est appuyée par le fait que la concentration de la 4Me-sulfamide est légèrement plus élevée dans l'échantillon après électrolyse que dans celui avant électrolyse, ce qui prouve que le solvant S6 se réduit.

À la figure 43, le pic 2 à 8,42 minutes possède une masse de 196 g/mol, ce qui correspond à la masse du solvant S6 qui est exactement de 196,264 g/mol. Les masses associées à chaque fragmentation successive, correspondent bien à la fragmentation de la molécule S6. Ce spectre confirme que le produit au pic 2 est bien le solvant S6.

La figure 44 représente un agrandissement du chromatogramme obtenu à la figure 42. C'est un agrandissement de la zone où on aperçoit le pic 1. Le pic 1 possède un temps de rétention de 5,24 minutes. Le spectre de masse illustré à la figure 45, nous donne la masse du produit associé à ce pic. La molécule possède une masse de 152 g/mol. Ce produit correspond à la 4Me-sulfamide qui possède une masse molaire de 152,211 g/mol. On remarque que ce pic est

constitué de la 4Me-sulfamide provenant de la réduction du solvant S6 et de la concentration déjà présente de la 4Me-sulfamide comme sous-produit de la synthèse du solvant S6.

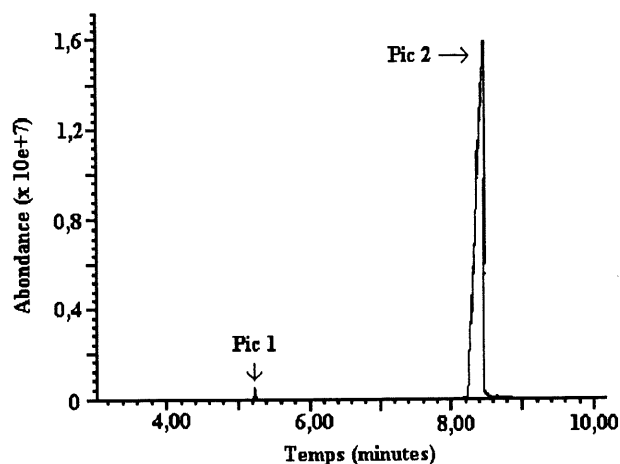


Figure 42. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.

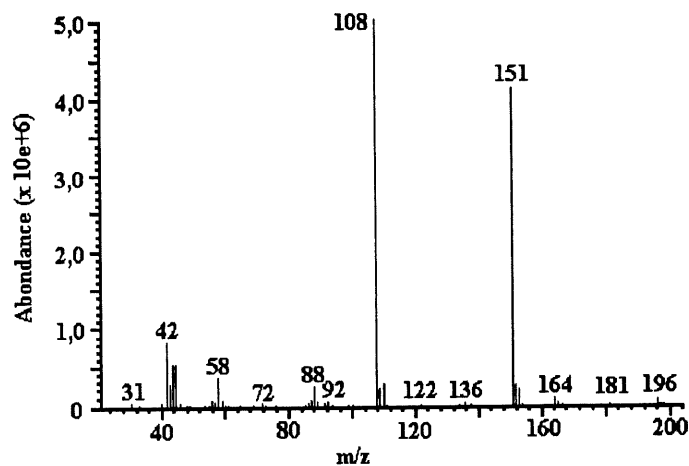


Figure 43. Spectre de masse associé au pic 2 à 8,42 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.

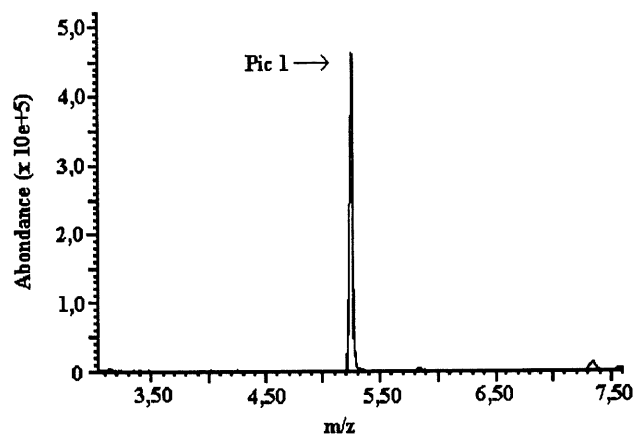


Figure 44. Agrandissement du chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.

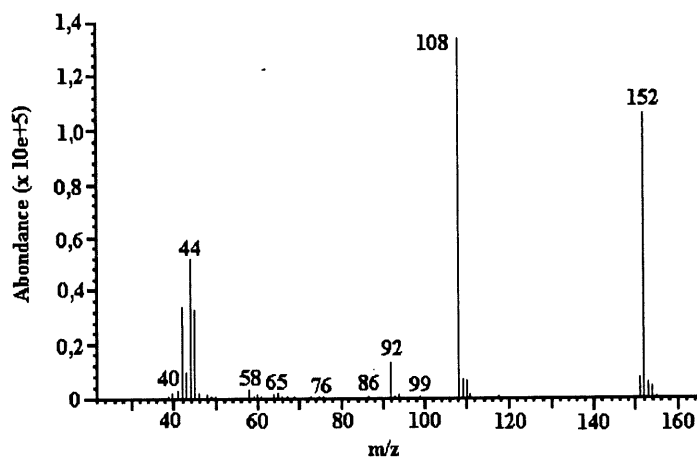


Figure 45. Spectre de masse associé au pic 1 à 5,24 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 168 heures.

Ce produit d'électrolyse laisse supposer que la coupure n'a pas lieu entre l'azote et le groupement méthyle ou méthoxyéthyle, mais plutôt entre les deux CH_2 dans le groupement méthoxyéthyle. La réaction passe par la formation du radical CH_2OCH_3 au lieu du radical

méthyle ou méthoxyéthyle. Même si l'énergie de liaison entre deux carbones ($\Delta H = 347 \text{ kJ/mol}$) est plus élevée que celle entre le carbone et l'azote ($\Delta H = 305 \text{ kJ/mol}$) (57), la formation de la molécule 4Me-sulfamide (produit de réduction) est favorisée car la molécule devient plus stable, plus symétrique et passe de l'état liquide à l'état solide, cependant cette molécule est soluble dans le solvant S6.

Le mécanisme de réduction du solvant S6 sera expliqué au chapitre 4. Des résultats de ces trois électrolyses, on peut déduire que la réduction des sulfamides de première et de deuxième génération est sélective, la coupure s'effectue à un endroit précis et non à tous les endroits possibles. La coupure ne s'effectue jamais entre l'azote et le méthyle, pour des raisons de formation de radical moins stable et trop réactif. Il fut malheureusement impossible de faire une électrolyse avec un solvant qui comporte à la fois des groupements éthyles, méthyles et un méthoxyéthyle tels que les solvants S7 et S8, parce que les quantités de ces solvants synthétisés étaient tout simplement insuffisantes pour faire les analyses de base et ajouter une mesure d'électrolyse qui, elle, demandait une quantité considérable de solvant. Il aurait été intéressant de voir si la réduction des solvants S7 ou S8 aurait donné lieu à une coupure entre l'azote et l'éthyle, ou entre l'azote et le méthyle ou à une coupure entre les deux CH_2 du groupement méthoxyéthyle pour donner les radicaux correspondants. Cependant nous allons expliquer les mécanismes de réduction au chapitre 4 et nous allons émettre une hypothèse qui détermine quel groupement sera éjecté préférentiellement entre le radical éthyle, le radical méthyle et le radical CH_2OCH_3 .

Nous avons remarqué qu'au fur et à mesure que les électrolyses progressaient, une coloration jaune-rouge apparaissait à l'intérieur de la cellule. Plus l'électrolyse dure longtemps et plus la couleur devient foncée passant du jaune-rouge vers le brun. L'analyse chromatographique d'un échantillon provenant de l'électrolyse de la TESA-LiTFSI 0,37 M pour un temps beaucoup plus long, a démontrée seulement la présence du produit de dégradation TESAH, mais avec une intensité relative du pic plus grande que pour les analyses de la section 3.2.1. Aucun autre produit n'a été détecté. Malgré la forte charge utilisée lors de l'électrolyse, la TESAH est

détectée seulement à l'état de trace. Au potentiel de l'électrolyse (0,3 V), un dépôt de lithium métallique sur la surface de l'électrode est aussi observé. Ce dépôt se fait de façon dendritique. La base de la dendrite est l'électrode de carbone et la dendrite se dirige vers le compartiment de la contre électrode.

Trois possibilités peuvent expliquer la faible quantité de produits détectés. La première possibilité est que la grande partie de la charge a été employée pour l'intercalation et la déposition du lithium sur l'électrode de carbone. La deuxième possibilité est qu'une grande majorité des produits de dégradation demeurent sous la forme d'organométalliques en solution et ne peuvent pas être détectés par la technique de chromatographie en phase gazeuse. Bien que la méthode soit applicable à l'analyse d'un grand nombre de substances organiques, aussi bien gazeuses que liquides (ou parfois solides), les composés thermolabiles, peu volatils (masse moléculaire supérieure à 300 g/mol) ou ionisés ne peuvent pas, généralement, être analysés directement par chromatographie en phase gazeuse. La troisième possibilité est que la réduction des molécules de solvants utilisent l'eau résiduelle comme source de proton. Nous savons que les solvants et le sel de lithium contiennent un peu d'eau et ceci est déterminé par une analyse de dosage de type Karl Fisher. L'électrolyte contient environ 200 ppm d'eau non associée (libre) et nous savons qu'une certaine quantité d'eau est lié au TFSI. La présence d'une faible quantité d'eau dans la solution est responsable de la faible quantité de produits de réduction formés. Lors de la réduction d'un solvant, les radicaux formés et stables dans un milieu aprotique doivent d'abord diffuser vers le sein de la solution pour se protoner, car l'espèce que l'on retrouve le plus à la surface de l'électrode est le solvant aprotique (constituant majoritaire). L'eau n'est pas disponible en masse à l'électrode et elle demeure la seule source de proton. En réalité c'est probablement la somme des trois raisons énumérées précédemment qui expliquerait les faibles quantités de produits formés. Si la concentration en eau était plus élevée, il y aurait sûrement une compétition plus apparente entre les deux processus et la charge serait beaucoup plus partagée entre l'intercalation-déposition et la réduction du solvant. Il serait intéressant de vérifier si l'ajout d'une certaine quantité d'eau dans l'électrolyte augmenterait considérablement la quantité de produit de réduction pendant une électrolyse.

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE LITHIUM/ÉLECTROLYTE

Ce chapitre se veut une analyse complète, électrochimique et spectroscopique, de l'interface Li/électrolyte. Cette interface souvent appelée SEI (solid/electrolyte interface) sera caractérisée par les méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique, de microscopie électronique à balayage (MEB), de spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS) et d'analyse élémentaire par rayons X, pour déterminer la morphologie et la composition chimique de cette interface. Le lithium métallique utilisé pour cette étude possède déjà une couche de passivation qui provient de la réaction entre le métal et l'atmosphère ambiante pendant la fabrication du lithium. Toutefois, cette première couche est modifiée par le contact avec un électrolyte. La réaction du lithium avec un électrolyte confère à la couche de passivation un caractère qui lui est propre et qui dépend de l'électrolyte utilisé. La composition chimique et la morphologie de la couche de passivation dépendent de la nature de l'électrolyte, c'est-à-dire du solvant et du sel. Dans ce travail, nous étudierons la réaction du lithium vis à vis deux familles de solvants aprotiques polaires, celles des glymes (éthylène glycol diméthyl éther) et celles des sulfamides.

La spectroscopie d'impédance électrochimique servira à suivre l'évolution de la résistance interfaciale avec le temps. À l'aide des résultats d'impédance, nous proposerons un modèle de circuits équivalents décrivant le plus fidèlement possible le comportement électrique de l'interface étudiée. Nous tenterons aussi par des techniques d'analyses de surfaces (MEB, XPS, analyse élémentaire) de donner un sens physique au modèle proposé. Le XPS et l'analyse élémentaire par rayons X émettent des photoélectrons ou des rayons X qui sont caractéristiques des niveaux d'énergie des atomes qui les émettent. On peut déterminer la composition de l'interface avec ces deux techniques. Le MEB sert surtout à visualiser la morphologie de la surface. En combinant et en reliant tous les résultats provenant de toutes ces analyses, nous

serons en mesure de conclure une représentation physique de l'interface et d'identifier le nombre de films présent dans l'interface et la composition de chacun. De plus, nous serons en mesure d'expliquer le comportement électrochimique à travers cette interface. Nous terminerons avec des mécanismes qui expliqueront la formation et la provenance des produits qui constituent la couche de passivation. Enfin, après tout ce cheminement, nous pourrions conclure quels solvants de l'étude en présence de LiTFSI sont susceptibles de donner de bons résultats.

4.1 Interface lithium/électrolyte étudiée par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'électrochimie du lithium dans des systèmes utilisant des solvants aprotiques polaires est contrôlée par une chimie de surface. Le lithium est thermodynamiquement réactif avec tous les systèmes aprotiques polaires incluant les solvants (carbonates d'alkyls, éthers, espèces contenant de l'azote et du soufre), les anions (ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- , etc.) et les contaminants (H_2O , O_2 , N_2 , CO_2). Il réduit les espèces en solution et les produits précipitent sur le métal comme un film à sa surface.

Son comportement électrochimique est contrôlé et fortement influencé par les films formés à sa surface. Ces films de surface passivent l'électrode de lithium dont la corrosion est stoppée et l'étape déterminante de la déposition et de la dissolution électrochimique du lithium devient la migration et la diffusion du cation Li^+ à travers ces films. L'interface Li/solution devient une interphase complexe, composée d'interfaces métal/film, film/film et film/solution. Ces interfaces ont différents types d'éléments de capacités et de résistivités et la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer les capacités et les résistances des interfaces des électrodes de lithium dans les systèmes aprotiques polaires.

Plusieurs groupes de recherche ont utilisé l'impédance pour l'étude de l'électrochimie du lithium dans les piles au lithium. Pendant la dernière décade, une attention particulière a été réservée à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'investigation des processus sur l'électrode de lithium dans les solutions aprotiques, en particulier la formation et la croissance de la couche passivante à la surface. Le potentiel de cette méthode a été prouvé par le développement d'appareils permettant une mesure à de très basses fréquences (jusqu'à 10^{-3} s^{-1}) et par l'acquisition et le traitement des données par ordinateur. Des techniques électrochimiques in-situ telles des mesures d'impédance combinées avec des méthodes optiques et analytiques d'analyse de surfaces sont très utiles pour investiguer le comportement de l'interface lithium/électrolyte.

Les résultats obtenus dans ce chapitre proviennent d'électrodes de lithium exposées à différents électrolytes sous des conditions de voltage à circuit ouvert. Il est généralement reconnu que la composition de la solution électrolytique détermine la composition de la couche sur le lithium. L'existence de cette couche passivante est le prérequis pour l'utilisation du lithium dans une pile.

Les résultats de plusieurs recherches peuvent être résumés par deux modèles qui représentent la couche de passivation. Le premier modèle appelé SEI (solid electrolyte interface) est proposé par Peled (58). La couche de passivation à la surface consiste en un mince électrolyte solide de nature inorganique qui est conducteur pour les ions lithium, mais ne possède pas de conductivité électronique. Dans le deuxième modèle appelé PEI (polymer electrolyte interface), on tient compte de la polymérisation des molécules de solvant organique induite par le lithium métallique. Le produit de la réaction forme une couche oligomérique et/ou polymérique à la surface, perméable aux ions lithium solvatés et à leurs anions correspondants. Le film ressemble à un gel poreux.

En réalité, la couche de passivation du lithium métallique peut être décrite comme une combinaison des deux modèles : un film inorganique dense à l'intérieur (près du lithium

métallique) et une couche organique poreuse à l'extérieur (près de la solution). La figure 46 représente bien la combinaison des deux modèles. La figure 46 représente un modèle et il décrit seulement de façon générale plusieurs observations expérimentales.

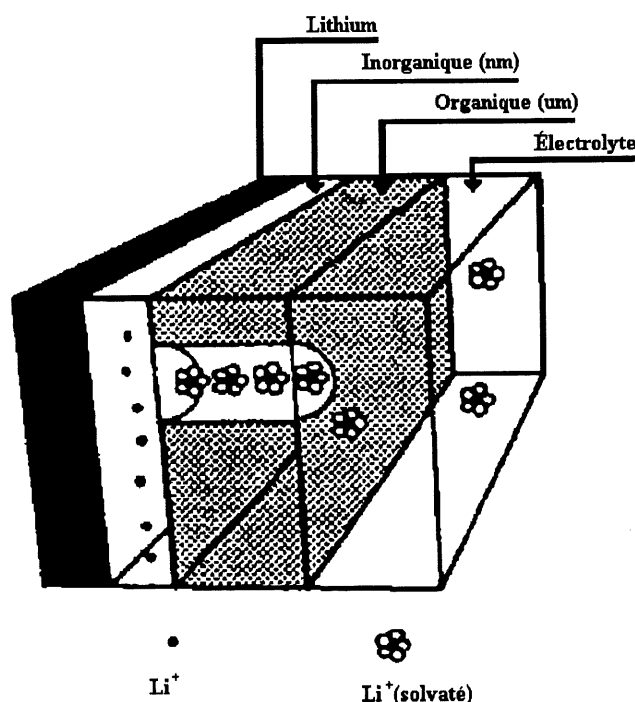


Figure 46. Schéma des différents films qui composent la couche de passivation du lithium (59).

Dans les prochaines sections, nous analyserons l'interface par rapport à deux types d'électrolytes : les glymes qui sont des molécules qui ressemblent au polymère utilisé (POE) et les sulfamides. La section 4.1.1 explique les problèmes d'étanchéité rencontrés de la cellule Swagelock I avec l'étude des glymes. Avec cette cellule, les mesures d'impédance des électrolytes trop volatils (ex. : EGDME, 2EGDME) ne représentaient pas la réalité. C'est pourquoi une nouvelle cellule (Swagelock II) a été fabriquée pour contrer le problème d'étanchéité et ainsi permettre d'étudier les solvants volatils. Nous avons aussi comparé les résultats d'impédance obtenus avec l'électrolyte 3EGDME (solvant peu volatil) dans la cellule

Swagelock I et II, afin de prouver que les résultats d'impédance des solvants peu volatils obtenus dans la cellule Swagelock I sont considérés valables.

4.1.1 Les glymes.

Les propriétés de l'interface dépendent tout aussi bien de l'électrolyte que du lithium employé. Nous débutons cette étude avec le lithium FOOTE 68 en contact avec quatre types de EGDME. Le premier système étudié est constitué du EGDME avec 0,37 mol/L de LiTFSI. La cellule utilisée est la cellule Swagelock I.

À la figure 47, nous pouvons suivre l'évolution des propriétés de l'interface avec le temps. On visualise les deux paramètres importants, soit la résistance et le paramètre T (terme de capacité), tirés de l'approximation de la courbe en plan complexe (Nyquist). On remarque que la couche de passivation du lithium formée par le contact du EGDME en présence de LiTFSI possède trois constantes de temps qui sont constituées chacune d'une résistance et d'une capacité différente. Les résistances R_1 , R_2 et R_3 ont respectivement une valeur d'environ 20, 110 et 10 $\Omega \text{ cm}^2$ pour une période de temps de 45 heures en contact avec l'électrolyte. La résistance R_2 contribue en majorité (de 60 à 70%) à la sommation des résistances de la couche de passivation R_T . R_T se chiffre autour de 140 $\Omega \text{ cm}^2$. À chaque film est associé un paramètre T.

Pour T_1 , T_2 et T_3 , les valeurs sont respectivement évaluées à 2, 6 et 6000 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$ après 45 heures d'exposition du lithium à l'électrolyte. Cette interface est caractérisée par une région comprenant une faible capacité et une très grande capacité. On remarque que la résistance totale de la couche de passivation ne se stabilise pas et augmente de façon drastique avec le temps et, de plus, il est impossible d'obtenir d'autres mesures d'impédance significatives au delà de 45 heures. Une analyse plus complète est présentée et discutée plus loin.

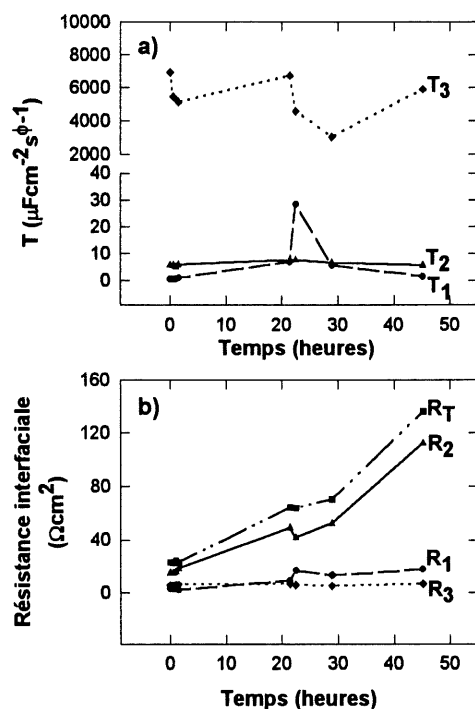


Figure 47. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).

À la figure 48, on représente les valeurs de résistances et de paramètres T pour le système 2EGDME (diglyme) en présence de 0,37 M de LiTFSI en contact avec le lithium FOOTE 68 dans la cellule Swagelock I. La couche de passivation du lithium possède aussi trois constantes de temps. En fait, elle possède exactement le même comportement que celui obtenu avec le EGDME, c'est-à-dire elle possède deux faibles résistances R_1 et R_3 et une résistance R_2 qui contribue en majeure partie à la sommation des résistances. Les valeurs de R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement 20, 145 et 5 Ωcm^2 pour une période de temps de 620 heures. On remarque que la résistance totale R_T augmente rapidement en 24 heures pour atteindre 60 % de la valeur de R_T à 620 heures. Le plus grand changement de l'évolution de la couche de passivation se fait en

24 heures ; par la suite, la résistance totale de la couche de passivation continue d'augmenter mais de façon graduelle pour atteindre $170 \Omega \text{ cm}^2$.

En regardant les paramètres T de la figure 48, on voit qu'ils sont disposés sensiblement de la même façon que ceux du EGDME, c'est-à-dire qu'il y a une grande capacité pour T_3 et deux autres très petites T_1 et T_2 . Les valeurs de T_1 , T_2 et T_3 sont en moyenne 30, 7 et $5000 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La couche de passivation possède donc une grande capacité et deux faibles. Le système avec le 2EGDME a pu être étudié jusqu'à 620 heures, les mesures d'impédance n'étant plus approximables.

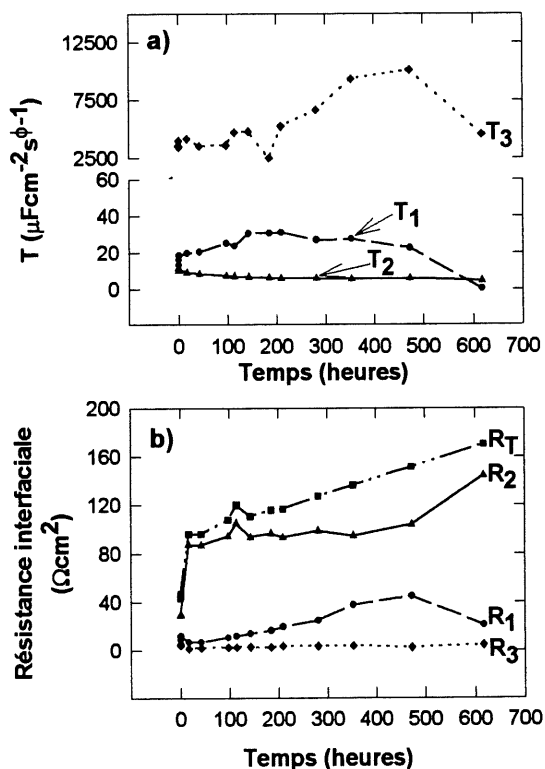


Figure 48. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/2EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).

Le système du lithium FOOTE 68/3EGDME en présence de 0,37 M de LiTFSI dans la cellule Swagelock I semble se stabiliser beaucoup plus rapidement. En regardant la figure 49, on peut voir que les trois résistances R_1 , R_2 et R_3 sont, contrairement au EGDME et 2EGDME, assez stables avec le temps. Leurs valeurs sont de 10, 55 et 5 $\Omega \text{ cm}^2$ après 580 heures d'exposition du lithium avec l'électrolyte. La résistance R_2 contribue le plus à la sommation des résistances R_T qui se chiffre à 70 $\Omega \text{ cm}^2$. On remarque que la résistance R_T augmente beaucoup en 24 heures ($R_T = 76 \Omega \text{ cm}^2$ après 24 heures) pour ensuite diminuer avec le temps et finalement se stabiliser aux alentours de 70 $\Omega \text{ cm}^2$. Encore une fois, la couche de passivation possède une grande résistance et deux petites. Pour les paramètres T , il y a une grande capacité T_3 de 2500 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$ et les deux autres en sont de petites (T_1 et T_2) et leurs valeurs sont d'environ 3 et 10 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$.

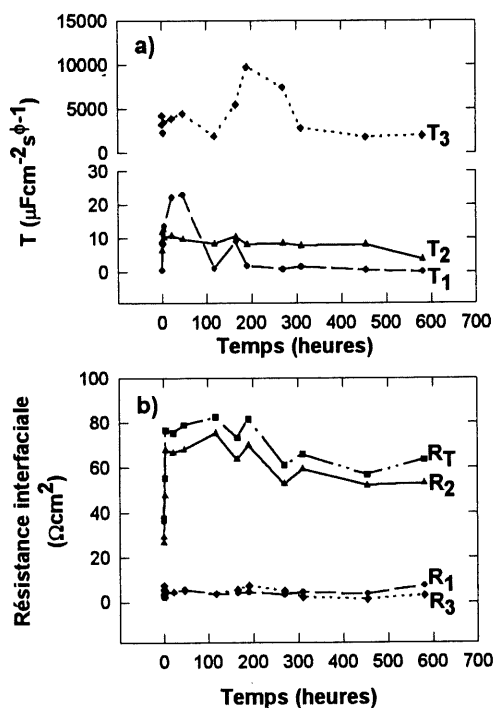


Figure 49. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).

De même, la figure 50 représente le système du Lithium FOOTE 68/4EGDME en présence de 0,37M de LiTFSI dans la cellule Swagelock I. Les deux résistances R_1 et R_3 sont très petites et sont en moyenne de $5 \Omega \text{ cm}^2$ toutes les deux après plus de 1180 heures. La résistance R_2 augmente rapidement en 24 heures pour se chiffrer à $90 \Omega \text{ cm}^2$, ensuite elle se stabilise vers $90 \Omega \text{ cm}^2$ sur plus de 1156 heures. La résistance R_2 contribue à plus de 90 % de la résistance totale de la couche de passivation qui, elle, se chiffre à $100 \Omega \text{ cm}^2$. Les paramètres T_1 et T_2 sont très petits, de l'ordre de 20 et $8 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$, tandis que le paramètre T_3 possède une valeur moyenne de $5500 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$.

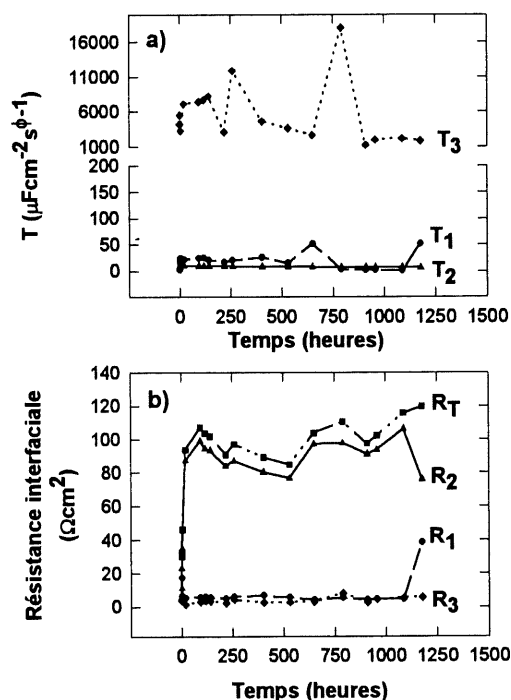


Figure 50. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/4EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock I).

À l'aide de la spectroscopie d'impédance, on peut aussi extraire la valeur de la résistance de la solution des solutions électrolytiques étudiées. Ces valeurs de résistance de solution sont en

corrélation avec les mesures de conductivité de la solution pour une concentration précise de sel. Donc plus la résistance est grande, plus la conductivité est petite. Dans les premières heures de contact entre le lithium et l'électrolyte qui est constitué de 0,37 M de LiTFSI, les valeurs des résistances de solution sont $3 \Omega \text{ cm}^2$ pour le EGDME, $6 \Omega \text{ cm}^2$ pour le 2EGDME, $10 \Omega \text{ cm}^2$ pour le 3EGDME et de $10 \Omega \text{ cm}^2$ pour le 4EGDME. Les résistances des solutions pour la famille des glymes évoluent donc comme suit : $\text{EGDME} < 2\text{EGDME} < 3\text{EGDME} \leq 4\text{EGDME}$. Ces valeurs de résistance de la solution obtenues par approximation des courbes en plan complexe (Nyquist) sont comparées de façon relative aux mesures de conductivité obtenues par le groupe Desnoyers (60). Les valeurs de la conductivité spécifique pour la famille des glymes pour plusieurs concentrations de sel mesurées par le groupe Desnoyers sont exprimées en fonction de la molalité et non de la molarité. Ces valeurs sont représentées à la figure 51. Nos mesures ont été effectuées en présence de 0,37 M de LiTFSI pour chaque solvant. Cette concentration n'est pas, pour les systèmes des glymes, au maximum de la conductivité. Nous avons fixé à 0,37 M la concentration de LiTFSI pour les électrolytes à étudier afin de comparer les sulfamides et les glymes au système TESA (déjà étudiée dans le laboratoire Brisard (35)), qui possède un maximum de conductivité à 0,37 M de LiTFSI. En transformant la molarité de 0,37 M en molalité pour chaque solvant, on peut ainsi regarder à la figure 51 ce que donne la conductivité spécifique à cette concentration de sel pour les glymes.

Avec l'équation suivante :

$$c = \frac{1000md}{1000 + mM_2} \quad [4.1]$$

où c = molarité, m = molalité, d = densité de la solution et M_2 = masse molaire du LiTFSI, on trouve les molalités correspondantes pour chaque solvant. Pour faire la transformation, il faut connaître la densité de la solution pour une concentration de sel précise. Pour une molarité de 0,37 Mol/L de LiTFSI avec les glymes, nous avons une valeur moyenne de 0,40 mol/kg pour tous les glymes. Sur la figure 51, à une valeur de 0,40 mol/kg de LiTFSI, le EGDME a une

valeur de conductivité spécifique de 7 mS cm^{-1} , 5 mS cm^{-1} pour le 2EGDME, 4 mS cm^{-1} pour le 3EGDME et 3 mS cm^{-1} pour le 4EGDME. Brouillette *et al.* démontrent que la conductivité spécifique évolue comme suit : $\text{EGDME} > 2\text{EGDME} > 3\text{EGDME} > 4\text{EGDME}$ (60). En comparant les résultats de conductivité spécifique des solutions avec ceux de résistance des solutions, on voit qu'ils vont dans le même sens et que, quantitativement, le rapport entre chaque solvant est conservé autant pour les mesures de conductivité que pour celles de résistances des solutions.

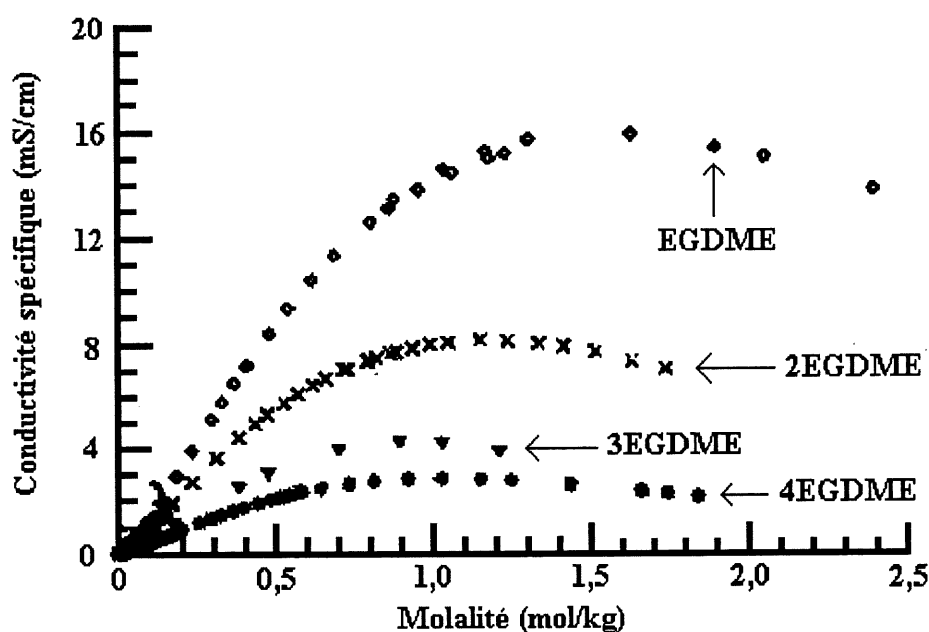


Figure 51. Conductivité spécifique du LiTFSI avec les glymes (60).

Toutefois, on remarque une augmentation de la résistance de la solution en fonction du temps pour le EGDME et le 2EGDME. Comme on l'a vu précédemment, on peut seulement étudier le EGDME pendant 45 heures et le 2EGDME pendant 620 heures, ensuite, on ne peut plus obtenir de mesures d'impédance significatives. La résistance de la solution du EGDME passe de 3 à $30 \Omega \text{ cm}^2$ en seulement 45 heures. C'est environ 10 fois plus résistif qu'au départ. La résistance de la solution du 2EGDME passe de 6 à $80 \Omega \text{ cm}^2$ en 620 heures. C'est 13 fois plus résistif qu'au départ mais le phénomène s'échelonne sur une plus longue période de temps. La

résistance de la solution du 3EGDME et du 4EGDME augmente à peine d'un facteur 3 ou 4 avec le temps (au delà de 1000 heures). Le comportement du EGDME et du 2EGDME est dû en partie à un assèchement de la membrane contenant l'électrolyte. Le EGDME possède un point d'ébullition de 87°C et le 2EGDME de 162°C tandis que le 3 et le 4EGDME ont un point d'ébullition plus grand que 200°C. Cette cellule Swagelock I n'étant pas suffisamment étanche, on observe que le EGDME s'évapore plus rapidement que le 4EGDME. Ces dernières conclusions proviennent des résultats décrits au tableau 4.

Au tableau 4, on peut voir effectivement que le EGDME s'évapore beaucoup plus rapidement que les autres glymes dans ces conditions. Le deuxième solvant à s'évaporer rapidement est le 2EGDME, tandis que le 3 et le 4EGDME ne s'évaporent pratiquement pas dans de telles conditions. Ce test a été effectué en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon à une température ambiante d'environ 25°C. Une membrane de microfibre de verre (Whatman GF/A) est déposée sur un verre de montre. Elle est ensuite imbibée de l'électrolyte et pesée. L'évolution de l'évaporation en fonction du temps est suivie à partir de la perte de poids. Cet assèchement de la membrane avec le temps a pour effet l'augmentation de la résistance de la solution observée lors des mesures d'impédance avec le EGDME et le 2EGDME, tandis qu'on remarque que la résistance de la solution pour le 3 et le 4EGDME demeure stable avec le temps (sur plus de 1000 heures).

L'augmentation rapide de la résistance de la solution du EGDME peut aussi s'expliquer autrement. Le EGDME étant très volatil, lorsqu'il s'évapore, il concentre la solution en LiTFSI. Des études ont démontré que lorsque le EGDME devient très concentré en sel, le système cristallise (60). Alors l'électrolyte liquide devient solide et cristallin, ce qui explique que la résistance de la solution augmente très vite, qui explique aussi qu'après seulement 45 heures, le système ne répond plus correctement. Il est alors impossible d'obtenir une mesure d'impédance, car la conductivité de l'électrolyte est quasi inexistante. Pour éviter le problème de l'évaporation, une nouvelle cellule a été fabriquée, la Swagelock II. Les résultats suivants démontrent en effet que la cellule Swagelock II est beaucoup plus appropriée pour les solvants

volatils à faible point d'ébullition. Elle est plus étanche. Toutefois la cellule Swagelock I peut convenir aux solvants plus visqueux qui possèdent un point d'ébullition supérieur à 200°C, car l'évaporation du solvant à une température de 25°C n'existe pratiquement pas. Les résultats de la figure 52 démontrent que l'emploi de la cellule Swagelock II permet de travailler avec le EGDME sur des périodes de temps dépassant largement 45 heures. Tous les résultats pertinents pour les prochaines analyses ont été obtenus avec la cellule Swagelock II.

Tableau 4. Évolution de l'évaporation des glymes en fonction du temps.

Électrolyte	Poids évaporé après 5 minutes (mg) ± 1	Poids évaporé après 10 minutes (mg) ± 1	Poids évaporé après 15 minutes (mg) ± 1
123 mg de EGDME plus 1,25 M de LiTFSI	71	99	102
128 mg de 2EGDME plus 0,99 M de LiTFSI	2	4	6
126 mg de 3EGDME plus 0,89 M de LiTFSI	0	0	1
128 mg de 4EGDME plus 0,97 M de LiTFSI	0	0	0

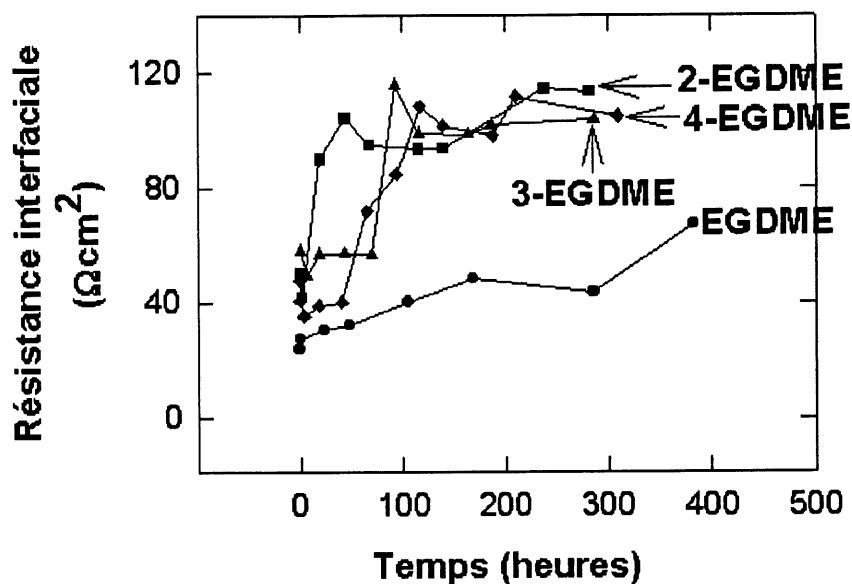


Figure 52. Évolution de la résistance totale de l'interface Li FOOTE 68/électrolyte en fonction du temps pour chacun des glymes en présence de 0,37 M de LiTFSI (cellule Swagelock II).

La figure 52 représente la résistance totale de chaque glyme en fonction du temps. Il est nécessaire de rappeler que chaque glyme étudié avec la cellule Swagelock II comporte toujours trois différentes constantes de temps donnant lieu à trois résistances et trois termes de capacité différents pour chacun des glymes (voir annexe E). En ce qui concerne les résistances de la couche de passivation du lithium, R_2 contribue toujours de façon majoritaire à la résistance totale. Les deux autres résistances R_1 et R_3 sont plutôt faibles. Il en est de même pour tous les glymes. Pour les paramètres T , la valeur du paramètre T_3 est de l'ordre des milliers tandis que celles de T_1 et T_2 se chiffrent dans la dizaine. Le comportement des paramètres T est semblable d'un glyme à l'autre.

La résistance totale du système EGDME-LiTFSI 0,37 M est beaucoup moins élevée et le système a pu être étudié sur plus de 380 heures. R_T se chiffre au alentour de $65 \Omega \text{ cm}^2$ pour une

période de 380 heures. R_T avait une valeur de $140 \Omega \text{ cm}^2$ pour une période de seulement 45 heures avec la cellule Swagelock I tandis que pour le même temps, la résistance totale est d'environ $30 \Omega \text{ cm}^2$ avec la cellule Swagelock II.

En résumant la figure 52, on peut affirmer que les systèmes qui emploient le 2, le 3 et 4EGDME se stabilisent avec le temps et que la résistance totale se chiffre à $100 \Omega \text{ cm}^2$ environ pour les trois solvants. Le EGDME étant trop volatil ne se stabilise pas. Le 2EGDME est moins volatil, mais il surviendrait des problèmes à long terme (> 1000 heures).

On retient le 3 et 4EGDME comme étant les solvants les plus prometteurs de la famille des glymes en terme de stabilité et de faible résistance. Cette étude avec les glymes a été effectuée avec le lithium FOOTE 68, qui possède les caractéristiques suivantes : il est composé d'un support de nickel d'une épaisseur de $10 \mu\text{m}$ et d'une épaisseur de lithium de $33 \mu\text{m}$. Il possède déjà à sa surface un film protecteur qui a été formé pendant le laminage du lithium en présence d'une atmosphère d'air sec. L'étude de la stabilité et de la résistivité de l'interface lithium/électrolyte a aussi été effectuée pour un lithium provenant d'une autre compagnie. Ce nouveau lithium, appelé Li-HQ, a été préparé selon un procédé de fabrication différent de celui du FOOTE 68. Il est lui aussi déposé sur un support de nickel de $10 \mu\text{m}$ et le lithium a une épaisseur de $22 \mu\text{m}$. Le Li-HQ possède aussi une couche de passivation résultant du procédé de fabrication du lithium. Nous allons maintenant vérifier si l'emploi du Li-HQ avec les glymes en présence de $0,37 \text{ M LiTFSI}$ a une répercussion sur la stabilité et sur les valeurs de résistance et de capacité de l'interface Li/électrolyte (en Swagelock II).

La comparaison entre le lithium FOOTE 68 et le Li-HQ s'effectue avec le 3EGDME. Ce solvant démontrait une bonne stabilité en fonction du temps avec le lithium FOOTE 68 (figure 52). Le comportement de l'électrolyte 3EGDME-LiTFSI $0,37 \text{ M}$ avec le Li-HQ (voir annexe E) est pratiquement le même que celui observé avec le lithium FOOTE 68. Les valeurs des résistances R_1 , R_2 et R_3 sont en moyenne de 15, 75 et $5 \Omega \text{ cm}^2$. La résistance totale augmente

rapidement en 24 heures pour ensuite se stabiliser (légère diminution) autour de $90 \Omega \text{ cm}^2$ pendant 260 heures. Les valeurs des paramètres T_1 , T_2 et T_3 sont 15, 5 et $1100 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\pm 1}$. On remarque que le paramètre T_3 est toujours de l'ordre des milliers et que T_1 et T_2 sont de l'ordre des dizaines.

À la figure 53, on compare les résistances totales de la couche de passivation du lithium FOOTE 68 et du lithium Li-HQ formée au contact de l'électrolyte 3EGDME-LiTFSI 0,37M. On remarque qu'elles sont presque superposées pendant toute l'évolution de la résistance. Elles se chiffrent vers $100 \Omega \text{ cm}^2$. On peut conclure que les glymes réagissent de la même façon et forment une interface qui ne dépend pas de la nature ou de l'épaisseur du lithium employé. Cette interface possède trois constantes de temps qui évoluent de la même manière dans le temps quelque soit le lithium utilisé. On retient les 3 et 4EGDME comme solvants ayant une faible résistivité et une bonne stabilité avec le temps. Ce sont les meilleurs solvants de la famille des glymes.

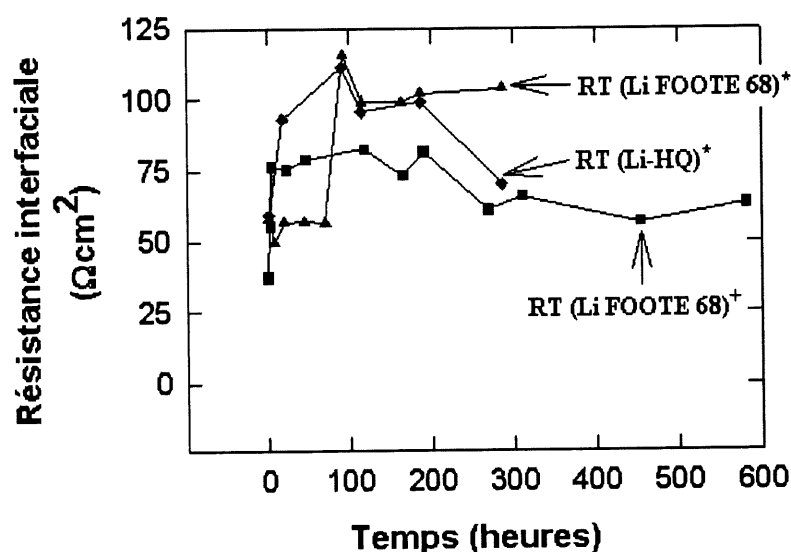


Figure 53. Évolution de la résistance totale de l'interface Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps : * emploi de la cellule Swagelock II, + emploi de la cellule Swagelock I.

4.1.2 Les sulfamides.

4.1.2.1 Sulfamides de première génération.

L'étude de ces nouveaux solvants pour des applications en milieu batterie confère à ce travail toute son originalité. Un brevet d'invention a été déposé pour ces solvants (39). On remarque que toutes les sulfamides de première génération comportent trois constantes de temps différentes. Ces sulfamides possèdent donc trois différentes résistances et trois différentes capacités qui sont représentatives de la couche de passivation. Contrairement à la famille des glymes, les sulfamides de première génération en contact avec le lithium métallique se comporte de deux façons. Deux sulfamides de première génération créent une interface qui est semblable aux glymes et les deux autres forment une interface quelque peu différente.

Le premier comportement est le même que celui des glymes, c'est-à-dire que la couche de passivation comprend une grande résistance R_2 qui contribue majoritairement à la résistance totale et deux petites résistances R_1 et R_3 . La couche de passivation possède aussi un grand paramètre T_3 et deux petits paramètres T_1 et T_2 . On observe ce comportement pour la Me, Me, Me', Et'-sulfamide (S2) et la Me, Et, Me', Et'-sulfamide (S4). La résistance totale de l'interface de ces systèmes augmente considérablement en 40 heures, ensuite elle augmente graduellement avec le temps. Après 40 heures, la résistance totale de l'électrolyte S2 subit une augmentation d'environ $50 \Omega \text{ cm}^2$ pendant 160 heures tandis que la résistance totale de l'électrolyte S4 possède une augmentation de $100 \Omega \text{ cm}^2$ pour la même période de temps.

À la figure 54, on peut voir le système constitué de la molécule S2 dans 0,37 M de LiTFSI en contact avec le lithium FOOTE 68 dans la cellule Swagelok II. Ce système illustre bien le premier comportement des sulfamides de première génération. Le système avec la molécule S4 est aussi représenté par la figure 54, mais les valeurs de résistances et de paramètres T ne sont pas les mêmes (voir annexe E). La réaction de certaines sulfamides avec le lithium FOOTE 68

varie comparativement à S2 et S4. On observe ce comportement avec la Me, Me, Et', Et'-sulfamide (S3) et Me, Et, Et', Et'-sulfamide (S5). Au lieu d'avoir une très grande valeur de paramètre T_3 , qui est associée à la petite résistance R_3 , ces systèmes ont plutôt une valeur du paramètre T_3 du même ordre de grandeur que T_1 et T_2 , tout en possédant une grande résistance R_2 qui contribue majoritairement à la résistance totale et deux petites résistances R_1 et R_3 . Le système avec le solvant S3 ressemble à celui avec le solvant S5, mais les valeurs de résistances et de paramètres T ne sont pas les mêmes (voir annexe E). Pendant les cinquante premières heures, la résistance totale augmente énormément pour les deux systèmes ; par la suite, la résistance totale du solvant S3 augmente de $200 \Omega \text{ cm}^2$ pour un temps de 160 heures tandis que le solvant S5 se stabilise (légère diminution), mais la valeur de la résistance demeure élevée ($1370 \Omega \text{ cm}^2$) pour le même temps.

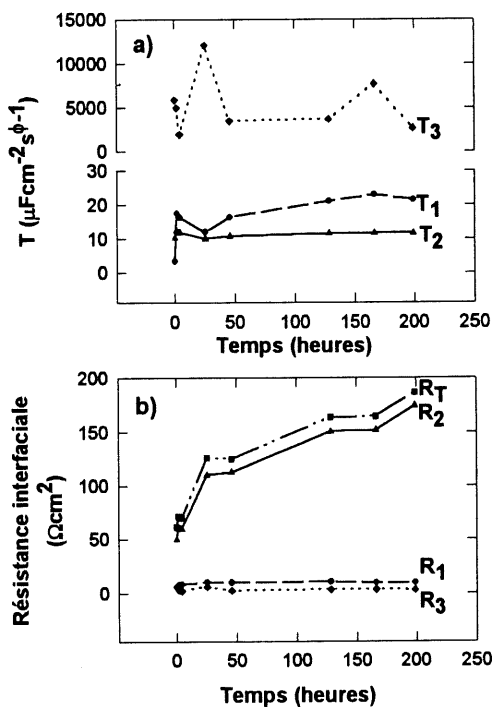


Figure 54. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S2-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps (cellule Swagelock II).

À la figure 55, sont comparées les résistances totales des quatre sulfamides de première génération et la TESA. L'électrolyte S2 possède la plus basse résistance totale et elle est stable avec le temps. L'électrolyte S3 possède une résistance totale élevée qui ne se stabilise pas avec le temps, elle augmente graduellement avec le temps. La résistance de l'électrolyte S4 ne se stabilise pas avec le temps, mais la résistance totale n'augmente pas aussi rapidement qu'avec le solvant S3. L'électrolyte S5 possède la résistance totale la plus élevée de toute les sulfamides de première génération et elle ne se stabilise pas avec le temps. Lorsque l'on compare ces sulfamides avec la TESA, on remarque que les électrolytes S2 et S4 sont tous les deux moins résistifs que la TESA (surtout S4). Il est intéressant de remarquer que ces deux systèmes ont le même comportement envers le lithium métallique et forment le même genre d'interface, c'est-à-dire une grande valeur du paramètre T_3 et deux petites valeurs de T_1 et T_2 et une grande résistance R_2 et deux petites résistances R_1 et R_3 . Les électrolytes S3 et S5 sont tous les deux plus résistifs que la TESA (surtout S5) et ne se stabilisent pas avec le temps. Ces deux systèmes répondent de la même façon envers le lithium métallique et forment la même couche de passivation, c'est-à-dire une grande résistance R_2 et deux petites résistances R_1 et R_3 et ils possèdent trois petits paramètres T . L'interface créée par la TESA évolue comme dans le cas du deuxième comportement des sulfamides de première génération. La TESA rejoint les rangs des électrolytes S3 et S5.

En visualisant les résultats obtenus avec les sulfamides de première génération, on remarque qu'en général les sulfamides possèdent une interface plus résistive que celle de la famille des glymes. La résistance la plus élevée avec les glymes s'élève à $110 \Omega \text{ cm}^2$ tandis que la résistance la plus élevée avec les sulfamides atteint plus de $1370 \Omega \text{ cm}^2$, néanmoins les résistances des sulfamides varient de $190 \Omega \text{ cm}^2$ en augmentant par palier jusqu'à $1370 \Omega \text{ cm}^2$. L'ordre de grandeur des résistances interfaciales des sulfamides de première génération va comme suit : $S2 < S4 < \text{TESA} < S3 < S5$.

Le fait d'avoir substitué des groupements éthyles par des méthyles a définitivement un effet sur la résistance totale de l'interface. L'hypothèse suggérée est que plus une sulfamide possède des groupements méthyles et plus la résistance de l'interface est faible. La formation de l'interface provient de la dégradation du solvant en contact avec le lithium métallique et à lieu à l'aide de mécanismes radicalaires. La dégradation du solvant donne lieu à des produits qui précipitent à l'interface, c'est-à-dire à l'intérieur de la couche de passivation et à la surface de celle-ci. Nous verrons en détail les mécanismes de dégradation des solvants dans la section 4.4, mais il est important de dire avant d'aller plus loin, qu'il est plus facile de former un radical éthyle qu'un radical méthyle. Ce dernier est très réactif et surtout instable, il n'est pas facile à former parce que l'électron n'a que le carbone comme site et il est impossible de délocaliser la charge, cela rend le carbanion très réactif et instable. Il est légèrement plus facile de former un radical éthyle, car celui-ci est plus stable. La densité électronique est toujours localisée sur le principal carbone, mais elle subit l'influence du carbone adjacent, rendant la charge moins ponctuelle.

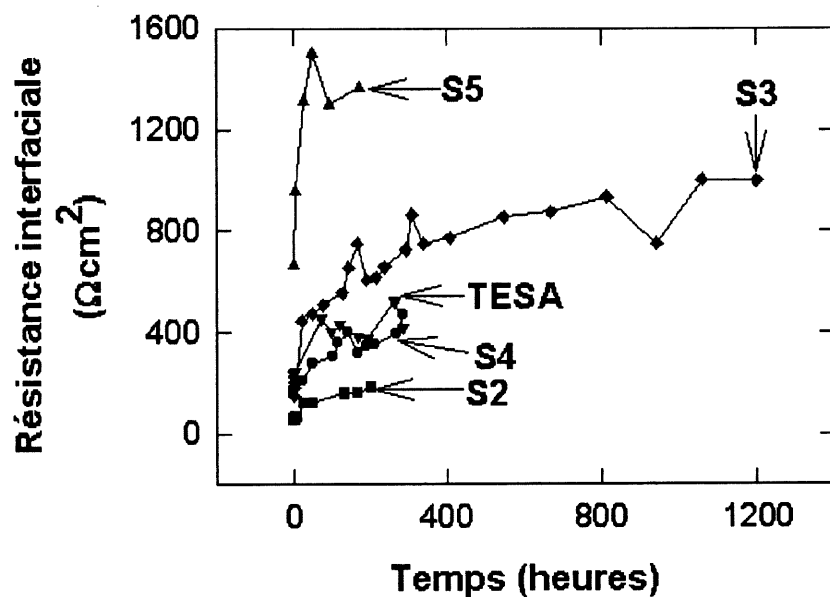


Figure 55. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de première génération et pour la TESA en contact avec le lithium FOOTE 68 et en présence de 0,37 M de LiTFSI.

L'électrolyte S2 qui comprend trois méthyles et un éthyle possède la plus basse résistance interfaciale. Le fait d'avoir trois méthyles oriente la dégradation par la formation du radical éthyle. La dégradation s'arrête à un seul groupement par molécule.

L'électrolyte S4 possède un méthyle et un éthyle sur chaque azote et sa résistance interfaciale se situe en peu en dessous de celle de la TESA. Dans cette molécule, la dégradation produit deux radicaux éthyliques. Après le départ des groupements éthyliques, la molécule conserve une certaine symétrie. La molécule possède un méthyle sur chaque azote qui pousse par induction le doublet d'électrons de l'azote vers le sulfonyle. Cette symétrie empêche le reste de la molécule de se dégrader et d'augmenter le nombre de produits de dégradation qui contribue à la formation de la couche de passivation.

L'électrolyte S3 possède deux méthyles sur un azote et deux éthyliques sur l'autre azote et sa résistance interfaciale est plus grande que celle de la TESA. Dans cette molécule, la dégradation produit aussi deux groupements éthyliques. Par contre, le départ des groupements éthyliques sur un seul azote laisse la molécule moins symétrique. La molécule possède deux méthyles qui poussent par induction le doublet d'électrons de cet azote vers le sulfonyle et laisse l'autre côté déficient. Cela laisse la molécule en débalancement et plus facilement sujette à se dégrader en petits fragments hétérogènes produisant une interface complexe et non stable. Cela augmente le nombre de différents groupements par molécule qui participe à la formation de la couche de passivation. Le manque de stabilité de l'interface démontre une dégradation continue du solvant avec le temps.

L'électrolyte S5 possède un méthyle et un éthyle sur un azote et deux éthyliques sur l'autre et cet électrolyte possède la plus grande résistance interfaciale des sulfamides de première génération. Le départ des radicaux éthyliques laisse la molécule très asymétrique et très instable, ce qui se traduit par une dégradation complète de la molécule et une augmentation du nombre de différents groupements par molécule rendant l'interface en constante évolution avec le temps et instable par le fait même.

La TESA possède quatre groupements éthyles, donc elle ne possède pas de site préférentiel lors de la dégradation, de plus elle est symétrique. Elle n'a pas avantage de former des radicaux éthyles à un endroit plus qu'à un autre, néanmoins elle réagit quand même face au lithium. La résistance de cette couche se situe au milieu des sulfamides de première génération. La réduction de la TESA débute par le départ non sélectif d'un radical éthyle, à la suite du départ du radical éthyle, la molécule devient asymétrique et non stable. À partir de ce moment, le reste de la molécule est sujette à une dégradation complète et plus rapide. La molécule de TESA se dégrade complètement et ne produit que des groupements éthyles. Il semble que cela influence l'interface et la rend plus stable.

Il a été discuté au chapitre 3 que l'électrolyse de la TESA forme la TESAH qui provient du départ d'un seul radical éthyle. De l'analyse par GC-MS, seule la TESAH est détectée et tous les autres stades de la dégradation de la TESA ne le sont pas. Nous croyons que seule la TESAH peut être détectée, car elle possède sûrement un point de fusion semblable à la TESA permettant de la détecter dans les conditions de l'analyse, tandis que les autres produits de dégradation précédant la TESAH possèdent un point d'ébullition hors de l'intervalle d'analyse. L'autre hypothèse est que seule la TESAH peut-être observée, car c'est le stade de la dégradation qui consomme l'eau résiduelle. Les autres stades de dégradation n'ayant plus d'eau pour protoner la molécule, emprunte une autre direction pour la dégradation, c'est-à-dire que la molécule se décompose rapidement et forme des produits hétérogènes qui peuvent précipiter ou demeurer sous forme ionique, d'où l'impossibilité de les détecter par GC-MS. Cette hypothèse s'applique aussi dans le cas du solvant S3 et S5.

L'interface créée par le contact du lithium Li-HQ avec les sulfamides de première génération en présence de 0,37 M LiTFSI a aussi été étudiée. La comparaison de l'interface créée avec le lithium FOOTE 68 et le Li-HQ s'effectue avec l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M (voir annexe E). Le système Li-HQ/TESA-LiTFSI 0,37 M possède, comme le système qui emploie le lithium FOOTE 68, trois résistances et trois paramètres T. La résistance du système employant le lithium FOOTE 68 évolue rapidement en 50 heures, par la suite, cette dernière se stabilise

légèrement avec le temps pour se chiffrer en moyenne à $420 \Omega \text{ cm}^2$ pour un temps de 290 heures tandis que la résistance du système avec le lithium Li-HQ augmente graduellement avec le temps et rejoint la résistance obtenue avec le lithium FOOTE 68. La valeur de la résistance totale du système avec le Li-HQ est de $420 \Omega \text{ cm}^2$ pour un temps de 240 heures.

On peut conclure en disant que le fait de changer de lithium n'influence pas la valeur finale de la résistance interfaciale pour les sulfamides de première génération et l'interface ne dépend pas de la nature ou de l'épaisseur des deux lithium employés. L'interface est créée de trois différentes constantes de temps, définissant la couche de passivation avec trois résistances et trois paramètres T différents.

L'électrolyte S2 est celui qui possède la résistance totale ($190 \Omega \text{ cm}^2$) la plus faible et la plus stable avec le temps. C'est la sulfamide de première génération qui se démarque par l'étude d'impédance électrochimique. L'électrolyte S4 est plus résistif que le solvant S2, mais il arrive en deuxième position, ex aequo avec la TESA. Il ne faut pas oublier que l'électrolyte S4 et la TESA sont environ quatre fois plus résistif que le 3 et le 4EGDME. Le solvant S2 est seulement deux fois plus résistif que le 3 et le 4EGDME.

4.1.2.2 Sulfamides de deuxième génération.

L'écart des valeurs de résistances interfaciales entre les sulfamides et les glymes provient de la réaction même du solvant avec le lithium, c'est-à-dire de la nature du produit de dégradation du solvant. Il semble qu'avec les glymes, le produit de dégradation est moins résistif (les glymes possèdent des basses résistances interfaciales). C'est pourquoi, un groupement méthoxyéthyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) a été introduit dans la molécule de sulfamide. On espère qu'en ajoutant un méthoxyéthyle, le produit de dégradation du solvant va faire en sorte que la résistance interfaciale pourra diminuer et ainsi améliorer la nature de l'interface avec les sulfamides. De plus, ce groupement va influencer la viscosité du solvant, ce qui diminuera la résistance de la

solution et influencera la résistance interfaciale. Cette modification trouve aussi une application spécifique dans les systèmes à électrolytes polymères plastifiés, car ce groupement ressemble énormément au polymère (POE), ainsi une association polymère-solvant pourra améliorer la conductivité de ces systèmes. La modification de la TESA par substitution d'un ou de plusieurs groupements éthyles par un ou des groupements méthyles et/ou un ou des groupements méthoxyéthyles a été entreprise. Ces nouvelles synthèses donnent lieu à plusieurs nouveaux solvants (voir annexe A et C), mais dans cette section, il ne sera question que des quatre nouveaux solvants, la Me, Me, Me', EtOMe'-sulfamide (S6), la Me, Me, Et', EtOMe'-sulfamide (S7), la Et, Et, Me', EtOMe'-sulfamide (S8) et la Et, Et, Et', EtOMe'-sulfamide (S9). Ces solvants sont appelés sulfamides de deuxième génération. Ces solvants seront étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique et ils seront comparés aux résultats de la TESA obtenus avec le lithium FOOTE 68 et la cellule Swagelock I.

Les sulfamides de deuxième génération comportent trois constantes de temps différentes. Ces sulfamides possèdent donc trois différentes résistances et termes de capacités qui sont représentatifs de la couche de passivation qu'ils forment lors de leur contact avec le lithium. Les mesures des sulfamides de deuxième génération sont prises avec la cellule Swagelock II, le lithium FOOTE 68 et comprennent 0,37 M de LiTFSI.

Les sulfamides de deuxième génération en contact avec le lithium métallique (FOOTE 68) se comportent de deux façons. Le premier comportement consiste en la formation d'une couche de passivation qui a une grande résistance R_2 et deux petites résistances R_1 et R_3 . De plus cette couche comporte un grand paramètre T_3 et deux petits paramètres T_1 et T_2 . L'électrolyte associé à ce comportement est la Me, Me, Me', EtOMe'-sulfamide (S6). Le deuxième phénomène comporte une couche de passivation qui comprend une grande résistance R_2 et deux petites résistances R_1 et R_3 , mais trois petits paramètres T_1 , T_2 et T_3 . Les électrolytes associés à ce cas sont les solvants S7, S8 et S9.

La figure 56 résume l'évolution de la résistance totale de toutes les sulfamides de deuxième génération. Les figures qui détaillent les résistances R_1 , R_2 , R_3 et R_T ainsi que les paramètres T_1 , T_2 et T_3 des sulfamides de deuxième génération sont à l'annexe E. On remarque à la figure 56, qu'il y a trois sulfamides de deuxième génération qui donnent des résistances plus faibles que la TESA. L'électrolyte S6 possède la plus faible et la plus stable résistance de toutes les sulfamides de deuxième génération. Elle se chiffre à $170 \Omega \text{ cm}^2$ après 210 heures. L'électrolyte possède une résistance plus élevée que celle des glymes, mais cette fois le facteur entre les deux n'est même pas de deux. L'ajout d'un groupement méthoxyéthyle a pour effet de diminuer la valeur de la résistance interfaciale du système Lithium/S6-LiTFSI.

De plus l'hypothèse qui stipule que plus une sulfamide possède de méthyles et moins la résistance est élevée tient toujours. Si on résume les faits en regardant en terme de nombre de méthyles et de valeur de résistance on obtient ceci : résistance interfaciale de S6 (3 méthyles) < résistance interfaciale de S7 (2 méthyles) < résistance interfaciale de S8 (1 méthyle) < résistance interfaciale de S9 (aucun méthyle).

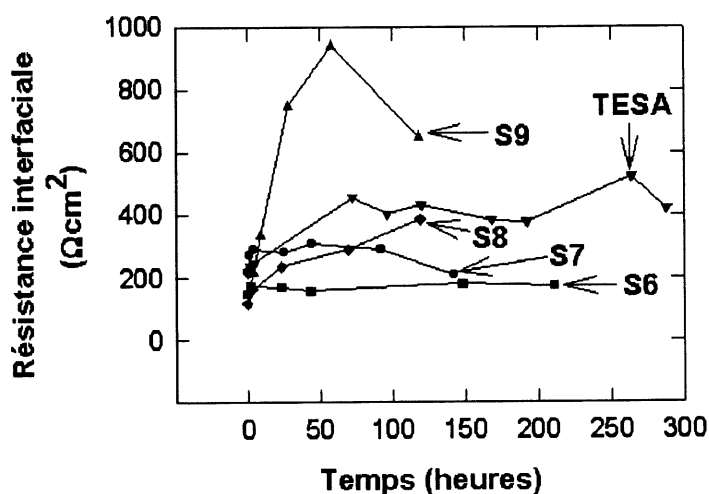


Figure 56. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de deuxième génération et pour la TESA en contact avec le lithium FOOTE 68 et en présence de 0,37 M de LiTFSI.

La résistance de l'électrolyte S7 augmente rapidement dans les premières 24 heures mais par la suite elle diminue avec le temps et vient rejoindre celle de l'électrolyte S6. La résistance de l'électrolyte S8 augmente de façon continue avec le temps et vient rejoindre celle de la TESA. La résistance de l'électrolyte S9 augmente énormément pendant les premières 48 heures et elle atteint une valeur d'environ $1000 \Omega \text{ cm}^2$, ensuite la résistance chute graduellement avec le temps et semble venir rejoindre celle de la TESA.

La nature du lithium peut influencer la mesure d'impédance de l'interface. Des mesures ont été prises avec le lithium Li-HQ dans la cellule Swagelock II avec 0,37 M de LiTFSI. Ces mesures seront comparées à ceux de la TESA obtenus avec la cellule Swagelock I et le FOOTE 68. À la figure 57, on remarque que toutes les sulfamides étudiées possèdent une résistance interfaciale plus basse que celle de la TESA. L'électrolyte S6 passe d'une résistance d'environ $170 \Omega \text{ cm}^2$ avec le lithium FOOTE 68 à une résistance moyenne de $200 \Omega \text{ cm}^2$ avec le Li-HQ, mais cette dernière valeur tend à rejoindre celle obtenue avec le FOOTE 68 à long terme. L'électrolyte S7 passe d'une résistance moyenne de $250 \Omega \text{ cm}^2$ avec le lithium FOOTE 68 (avec tendance de la résistance à diminuer avec le temps) à une résistance moyenne de $300 \Omega \text{ cm}^2$ avec le lithium Li-HQ (résistance qui augmente graduellement avec le temps). Le plus grand changement survient avec l'électrolyte S9 qui passe de $650 \Omega \text{ cm}^2$ avec le lithium FOOTE 68 (avec tendance de la résistance qui diminue rapidement) à une résistance moyenne de $325 \Omega \text{ cm}^2$ avec le lithium Li-HQ (avec une résistance qui augmente légèrement avec le temps). On remarque dans les deux cas que les résistances de l'électrolyte S9 semblent converger avec le temps vers celle de la TESA. De façon générale et reproductible, les sulfamides forment une interface un peu plus résistive avec le lithium Li-HQ qu'avec le FOOTE 68, à l'exception du solvant S9.

Pour les sulfamides de deuxième génération, le solvant qui retient le plus l'attention, c'est le solvant S6. Ce solvant en contact avec le lithium FOOTE 68 ou le lithium Li-HQ forme la couche de passivation la moins résistive de toutes les sulfamides de deuxième génération et elle se stabilise dans les 100 premières heures.

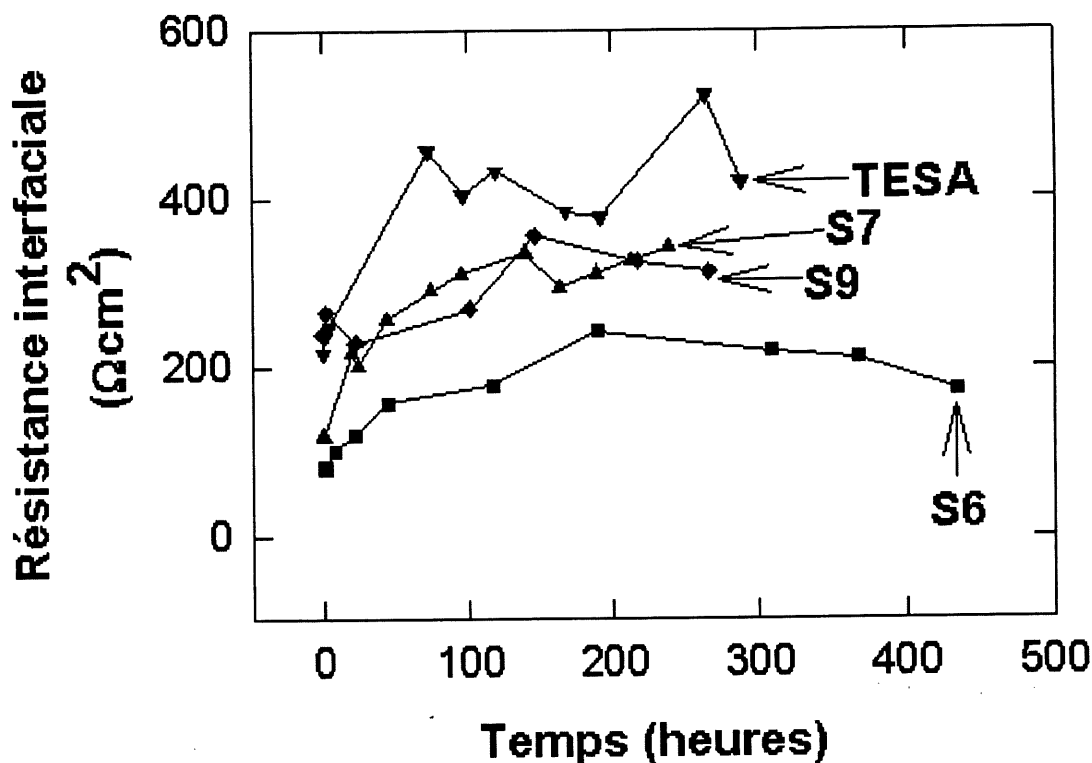


Figure 57. Évolution de la résistance totale de l'interface pour chaque sulfamide de deuxième génération en contact avec le lithium Li-HQ et pour la TESA (FOOTE 68), en présence de 0,37 M de LiTFSI.

La figure 58 compile le meilleur électrolyte de chacune des familles étudiées et le compare à la TESA. Les caractéristiques pour déterminer le solvant le plus intéressant sont la résistance interfaciale totale la plus basse possible et la stabilité avec le temps. La comparaison en terme de résistance interfaciale entre les solvants donne ceci : 3EGDME < S6 ≤ S2 < TESA. On remarque la TESA est toujours plus résistive que les autres solvants. D'après cette étude de spectroscopie d'impédance électrochimique, ces solvants pourraient être utilisés dans une pile liquide au lithium ou comme plastifiant dans une pile à électrolyte polymère.

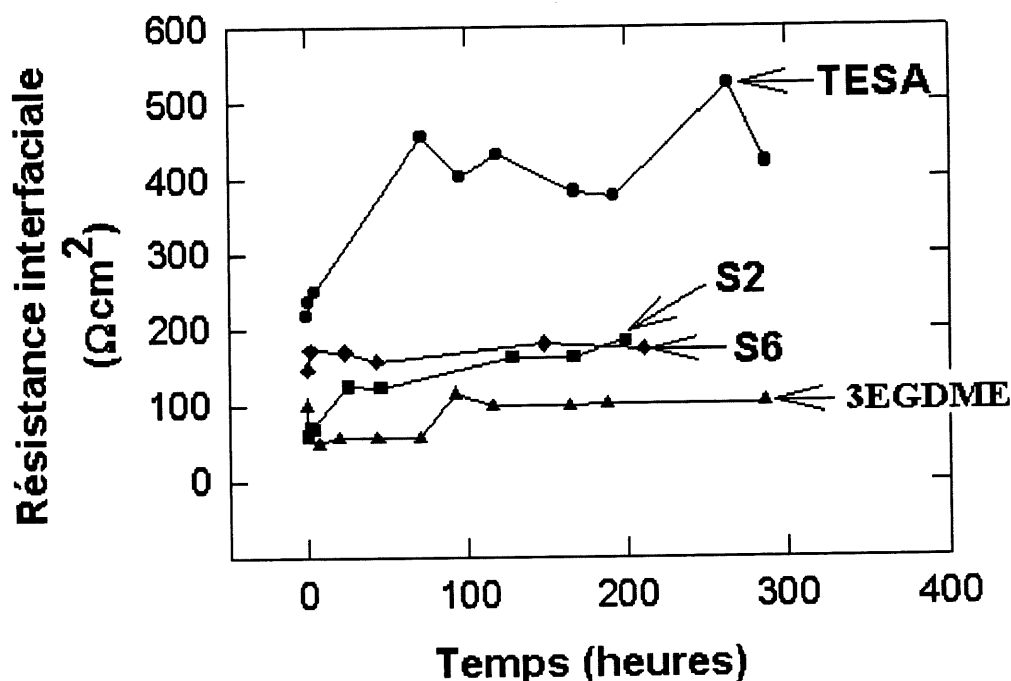


Figure 58. Comparaison des résistances interfaciales entre les meilleurs solvants de chaque famille et la TESA à une concentration de 0,37 M de LiTFSI avec le lithium FOOTE 68.

4.1.3 Mélange ternaire.

Des études précédentes ont démontré qu'il est parfois avantageux d'utiliser deux solvants et parfois même trois avec le même sel (49, 61). On nomme ces électrolytes respectivement mélange ternaire et mélange quaternaire ou électrolyte ternaire et quaternaire. Les mélanges les plus étudiés sont différentes combinaisons d'éthylène carbonate (EC), de propylène carbonate (PC), d'éthylène glycol diméthyle éther (EGDME), de diméthyle carbonate (DMC), de diéthyle carbonate (DEC), d'éthylméthyle carbonate (EMC), etc. Les avantages à utiliser ces mélanges de solvants sont la stabilité envers le lithium métallique, c'est-à-dire une diminution de la réactivité du mélange de solvant envers le lithium métallique ainsi que la nature du film de

passivation formé. Les propriétés physico-chimiques et les avantages reliés à ces mélanges sont entre autres une diminution de la pression de vapeur (l'électrolyte devient moins volatil), une meilleure conductivité spécifique, une augmentation de la solubilité du sel, un plus grand domaine de température de travail, une meilleure stabilité électrochimique et une augmentation du caractère plastifiant.

Il existe trois comportements que peut adopter un mélange. À la figure 59, on illustre un exemple des trois possibilités de comportements d'une caractéristique d'un solvant, tel la conductivité spécifique en fonction de la fraction molaire du mélange. Le premier comportement (figure 59 a) consiste en une synergie entre les deux solvants. Cette synergie peut être sous deux formes. La première forme est que le solvant A possède une caractéristique que le solvant B n'a pas et vice et versa. Or le fait de mélanger les deux solvants met en commun pour le mélange toutes les caractéristiques individuelles des solvants A et B, ainsi le mélange possède toutes les caractéristiques recherchées. La deuxième forme est que la caractéristique du solvant A et la même du solvant B s'additionne pour améliorer la caractéristique voulue. Quelque fois cette addition procure une amélioration plus grande que la simple addition. Le deuxième comportement (figure 59 b) n'est que le comportement normal. Les caractéristiques du solvant A sont additionnées à celles du solvant B en suivant la règle normale d'additivité. Finalement le troisième comportement (figure 59 c) consiste en une diminution des caractéristiques spécifiques du mélange, c'est-à-dire que le fait de mélanger le solvant A avec le solvant B n'est pas bénéfique au mélange car la caractéristique du solvant A peut nuire à celle du solvant B. Ils sont antagonistes entre eux.

Il a été démontré qu'il faut un solvant de faible volume molaire (V^*) et de faible viscosité (η_0) pour avoir une forte conductivité dans un mélange binaire (63). Néanmoins, ces solvants sont souvent très volatils et s'insèrent dans les matériaux cathodiques. De plus, les solvants ayant une faible viscosité η_0 ont tendance à être plus cristallin en présence de sel, ce qui diminue le domaine de solubilité. Ces solvants sont souvent de mauvais plastifiants. L'addition du co-

solvant peut améliorer les propriétés de l'électrolyte. Les mélanges ternaires peuvent donner des gains importants de conductivité par rapport à la loi idéale d'additivité des systèmes.

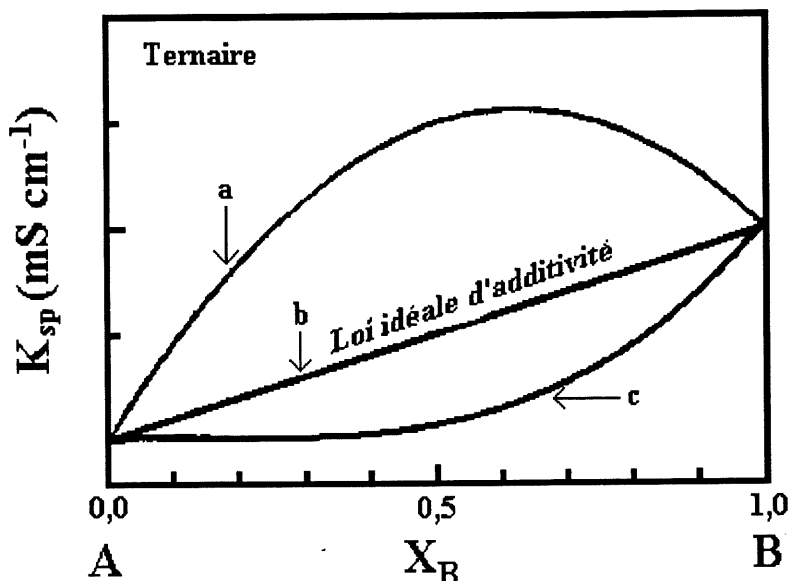


Figure 59. Évolution de la conductivité spécifique en fonction de la fraction molaire des solvants a) comportement de synergie b) comportement idéal c) comportement antagonisme (62).

Selon Barthel (63), les mélanges donnant des gains de conductivité résultent d'une association d'un solvant A ayant une forte constante diélectrique ϵ et une forte viscosité η_0 avec un autre solvant B de faible ϵ et de faible η_0 ($\eta_{0A} > \eta_{0B}$, $\epsilon_A > \epsilon_B$). Ces hypothèses fonctionnent pour quelques mélanges tels que le γ -Butyrolactone-EGDME-LiClO₄ et le PC-EGDME-LiClO₄.

Le groupe Desnoyers a remarqué que les hypothèses de Barthel ne s'appliquent pas à plusieurs mélanges ternaires. À partir des courbes de conductivité des mélanges ternaires, ils ont observé les comportements suivants : les gains de conductivité surviennent à une concentration en sel inférieure à la concentration maximale du mélange binaire le plus conducteur. Les mélanges

ternaires donnent des pertes de conductivité à des concentrations élevées en sel, même si ces mélanges donnaient des gains de conductivité aux plus faibles concentrations. Dans la majorité des cas, le maximum de conductivité atteint dans un mélange ternaire est égal ou inférieur au maximum de conductivité du mélange binaire le plus conducteur. Desnoyers *et al.* ont démontré que pour avoir une synergie en conductivité, il faut que le mélange réponde aux conditions suivantes : $\eta_A < \eta_B$, $V_A^* > V_B^*$, η étant la viscosité et V le volume molaire.

La figure 60 montre le gain de conductivité pour le système S6-3EGDME-LiTFSI (différentes concentrations de LiTFSI) en fonction de la fraction molaire du mélange. Ce système répond aux conditions énumérées plus haut (voir tableau 5). On remarque que le gain est plus important que n'importe lesquels des deux systèmes binaires pris individuellement et que celui-ci est plus important à la concentration de 0,25 Mol/kg qu'à celle de 0,50 Mol/kg. On note aussi une augmentation de la conductivité lorsque le mélange est constitué d'environ 0,7 à 0,9 (fraction molaire) de 3EGDME c'est-à-dire le solvant le plus conducteur.

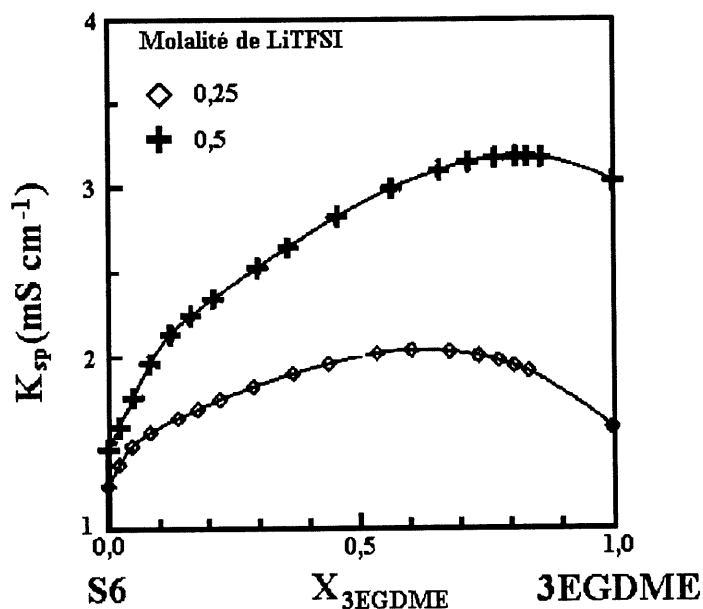


Figure 60. Conductivité du mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI (62).

Les solvants qualifiés de bon plastifiants présentent souvent de faible conductivité comme la famille des sulfamides et les solvants montrant une conductivité élevée présentent un faible pouvoir plastifiant comme la famille des glymes. Nous avons vu au chapitre 3 que ces deux familles possèdent une large fenêtre électrochimique. Au tableau 5, nous présentons les valeurs des constantes physiques de la famille des sulfamides et des glymes.

Une partie de ce travail fut d'investiguer un mélange ternaire en particulier, un mélange où les propriétés de chaque famille de solvants seraient présentes. Par exemple, l'addition d'un solvant à une sulfamide peut permettre d'augmenter la conductivité sans perdre le caractère plastifiant de cette dernière. Il est maintenant possible de déterminer rapidement les mélanges de solvants ayant du potentiel en conductivité. Sachant que le mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI donne un gain de conductivité et que chacun des constituants, lorsqu'ils sont étudiés en système binaire, donnent une faible valeur de résistance qui est stable avec le temps, nous avons trouvé intéressant de tester le mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI en terme de réactivité envers le lithium à l'aide de l'impédance électrochimique. Le système est mesuré dans une cellule Swagelock I à une concentration de 0,37 M de LiTFSI et une température de 25°C. Le lithium employé est le FOOTE 68. Trois différentes compositions du mélange ternaire permettent de représenter les ratios de solvants jugées pertinents. Ces différents ratios sont énumérés au tableau 6. Les figures provenant des mesures d'impédance des différents mélanges sont à l'annexe E. Les solvants S6 et 3EGDME utilisés pour l'étude des mélanges ternaires proviennent des mêmes lots que ceux qui ont servi à l'étude des systèmes binaires.

Nous avons pris des ratios au deux extrêmes c'est-à-dire un ratio qui possède majoritairement le solvant S6 et peu de 3EGDME et vice et versa. Nous avons aussi pris le ratio moitié-moitié. Tous ces ratios du mélange ternaire possèdent le même comportement observé autant chez les sulfamides que chez les glymes à savoir une interface qui possède une grande résistance R_2 qui contribue majoritairement à la résistance totale et deux petites résistances R_1 et R_3 . L'interface possède aussi une grande valeur du paramètre T_3 et deux petites valeurs des paramètre T_1 et T_2 .

Tableau 5. Constantes physiques des solvants de la famille des sulfamides et des glymes en présence de LiTFSI à 25°C (40, 60, 63).

Solvant	ϵ	η	V^*	$\kappa_{sp,max}$ (10^3 S cm^{-1})	m_{max} (mol kg^{-1})
TESA	29	4,2	200	$0,974 \pm 0,002$	$0,310 \pm 0,004$
S2	57	3,3	183	$2,398 \pm 0,004$	$0,455 \pm 0,002$
S3	41	3,4	167	$1,754 \pm 0,001$	$0,420 \pm 0,001$
S4	44	3,4	167	$1,96 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$
S5	34	3,7	149	$1,452 \pm 0,004$	$0,361 \pm 0,006$
S6	42	5,7	176	$1,52 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$
S7	36	5,6	189	$1,186 \pm 0,009$	$0,454 \pm 0,008$
S8	33	5,7	206	$1,102 \pm 0,008$	$0,46 \pm 0,02$
S9	29	8,4	222	$0,794 \pm 0,004$	$0,446 \pm 0,009$
EGDME	7,2	0,45	105	$13,95 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,01$
2EGDME	7,4	0,97	142	$8,192 \pm 0,005$	$1,249 \pm 0,001$
3EGDME	7,5	1,89	181	$4,299 \pm 0,005$	$1,095 \pm 0,002$
4EGDME	7,7	3,26	221	$2,906 \pm 0,008$	$1,154 \pm 0,005$

On remarque qu'à la figure 61, les systèmes A et B ne sont étudiés que pendant environ 24 heures, par la suite il est impossible d'obtenir des mesures d'impédance significatives. Il semble que la réactivité du mélange envers le lithium augmente. L'interface qui était peu résistive dans les systèmes binaires est maintenant résistive en présence du mélange. Il est à noter que les ratios A et B sont les deux ratios qui contiennent plus de 3EGDME. Deux hypothèses sont suggérées, la première est que la réaction du 3EGDME donne des produits de dégradation qui sont solubles dans le solvant S6. Ce comportement consomme beaucoup de lithium métallique et la couche de passivation ne se forme pas vraiment. La deuxième hypothèse est que le produit

de dégradation du 3EGDME réagit avec le solvant S6 ou les produits de dégradation du solvant S6 pour former un produit bloquant la surface et rendant la surface très résistive. Le mélange C a pu être étudié plus longtemps, mais sa résistance interfaciale se chiffre vers 570 Ω cm² pour un temps de 160 heures. La résistance du mélange est beaucoup plus élevée que celles des mêmes solvants pris séparément (système binaire).

Tableau 6. Composition du mélange ternaire S6-3EGDME et ratio des solvants utilisés.

Mélange	Ratio des solvants dans le mélange ternaire en pourcentage volumique (% Vol.)
A	S6 = 20 3EGDME = 80
B	S6 = 50 3EGDME = 50
C	S6 = 80 3EGDME = 20

À la lueur de ce test, il semble que les mélanges ternaires ne sont pas moins, mais plus réactif envers le lithium métallique. Il est plus avantageux de garder les systèmes binaires, si on parle en terme de réactivité envers le lithium, mais on ne peut pas conclure seulement avec ce test, il faudra étudier d'autres possibilités de mélanges ternaires entre la famille des sulfamides et celle des glymes pour être en mesure de rendre un verdict juste. De plus, il faudra aussi vérifier si la teneur en eau est plus élevée dans les systèmes ternaires.

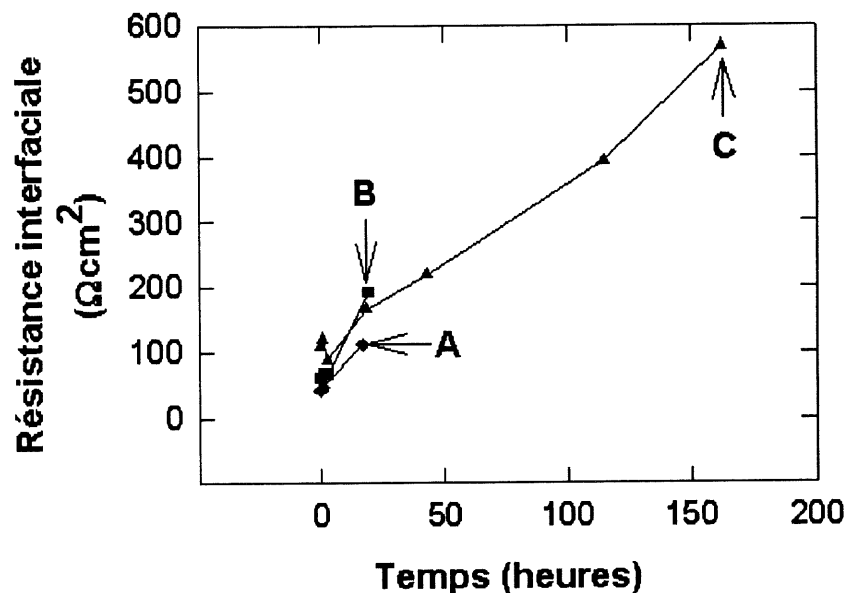


Figure 61. Évolution de la résistance interfaciale en fonction du temps pour les différents ratios du mélange ternaire S6-3EGDME-LiTFSI.

4.1.4 Produit de dégradation de la TESA.

Nous avons vu au chapitre 3 que le produit de dégradation de la TESA est une sulfamide qui comporte 3 éthyles et un hydrogène, c'est-à-dire qu'un des éthyles est remplacé par un proton. La synthèse de ce produit a été effectuée dans le laboratoire du groupe Gravel. Nous avons soumis ce solvant à une étude d'impédance électrochimique pour vérifier sa stabilité envers le lithium métallique. À la figure 62, le système est composé du produit de dégradation appelé TESAH et de LiTFSI 0,37 M. Le système est mesuré dans une cellule Swagelok I et en présence de lithium FOOTE 68. On peut voir facilement que la résistance de la TESAH ne se stabilise pas avec le temps. Elle augmente à un rythme d'environ $1000 \Omega \text{ cm}^2$ par 24 heures et se chiffre à plus de $8170 \Omega \text{ cm}^2$ après 220 heures.

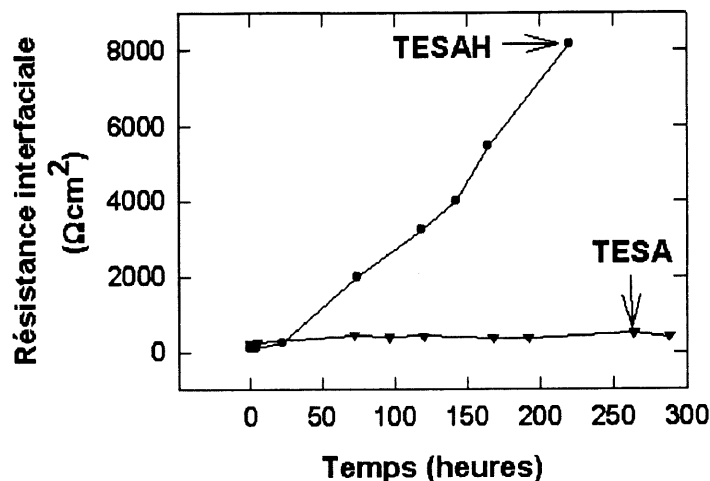


Figure 62. Comparaison entre la TESA et la TESA-H de la résistance interfaciale en fonction du temps (cellule Swagelok I).

Ce système est constitué de trois différentes résistances, qui représentent la couche de passivation (voir annexe E). La résistance R_2 contribue de façon majoritaire à la résistance interfaciale tandis que les valeurs de R_1 et R_3 sont petites. L'interface est aussi représentée par trois paramètres T . Le paramètre T_3 débute avec une très grande valeur (environ $11840 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$) et termine avec une valeur de $30 \mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ après seulement 220 heures. Les paramètres T_1 et T_2 possèdent de petite valeur de T . En conclusion, le système Li/TESA-H-LiTFSI 0,37 M possède la plus grande résistance interfaciale de toutes les sulfamides. Elle n'est donc pas à considérer autant pour une application pour pile liquide au lithium que pour une application comme plastifiant.

4.1.5 Représentation physique de l'interface.

Des études antérieures (42, 48, 49, 56, 64, 65) ont démontré, et c'est généralement accepté, que le comportement électrochimique de l'électrode de lithium dans des solvants organiques

polaires aprotiques est contrôlé par la formation de films à sa surface, lesquels couvrent et protègent le lithium métallique de la solution. D'après une multitude d'analyses de surface (XPS, FTIR, AES, etc.) des réactions du lithium métallique avec la solution, il convient que tous les composés solides à la surface du lithium qui ont précipités et formés des films de surface sont des sels de lithium organique ou inorganique. Ces films, lorsqu'ils atteignent une certaine épaisseur, peuvent bloquer le lithium métallique de réactions subséquentes avec la solution. Ces films passivent l'électrode de lithium et l'interface peut devenir isolante pour le transfert d'électrons, c'est une caractéristique recherchée pour les accumulateurs rechargeables. Toutefois ces films peuvent demeurer conducteurs ioniques ainsi pendant un cyclage lorsqu'on dépose du lithium pendant une charge ou qu'on dissout du lithium pendant une décharge, ces processus se font à travers ces films.

Les propriétés électriques de l'interface peuvent apparaître comme une combinaison de plusieurs constantes de temps, lesquelles reflètent la résistance de transfert de charge couplée à la capacité de l'interface métal/film, la résistance des films à la migration de Li^+ couplée à la capacité de ces films et finalement la diffusion de Li^+ et la réduction des espèces en solution couplée à la capacité de l'interface film/solution. À l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous déterminons ces constantes de temps qui représentent les propriétés électriques de l'interface lithium/électrolyte. On modélise et approxime les propriétés de l'interface en adaptant un modèle de circuits équivalents aux données expérimentales. C'est à partir de cette étape qu'on peut introduire d'importantes erreurs et ne pas représenter la réalité du système étudié. Chaque spectre d'impédance obtenu expérimentalement peut être simulé par plusieurs différents circuits équivalents avec une excellente approximation et chaque circuit équivalent représente différentes surfaces physiques et chimiques. Le choix du modèle du circuit équivalent ne doit pas se faire à la légère et doit s'appuyer sur d'autres méthodes complémentaires qui fourniront des informations physiques et chimiques de l'interface.

Des récentes études (42) du comportement électrochimique du couple Li/Li^+ utilisant une microélectrode révèlent que la résistance de transfert de charge R_{tc} pour ce couple est beaucoup

plus petite que la résistance interfaciale (le diamètre du demi-cercle dans le plan complexe (Nyquist)) calculée à partir des spectres d'impédance. On peut supposer que les spectres d'impédance caractéristiques (demi-cercle aplati) sont mieux représentés par la résistance associée au processus de migration de Li^+ à travers ces films et couplée à la capacité de ces films et à la diffusion de Li^+ à l'interface.

Le groupe Aurbach (42) présente le scénario suivant pour expliquer la formation des films à la surface du lithium dans une solution de PC. Lorsque que le lithium métallique est exposé à la solution, la différence de potentiel ΔV métal/solution est au maximum, la réactivité de la surface envers les espèces de la solution est maximale et par le fait même, la sélectivité est minimale. La réaction de surface dominante est attribuée aux molécules les plus disponibles c'est-à-dire les molécules de solvant. Durant la croissance du film, la différence de potentiel Li/solution diminue dans le film, ayant pour effet de rendre le processus de réduction plus sélectif. Dans le cas de plusieurs solutions, il y a plusieurs espèces dont la formation est atténuée par la diminution de la différence de potentiels au travers du film. La composition chimique des films de surface change graduellement ou même abruptement depuis le lithium métallique jusqu'au film du côté de la solution (dans une direction perpendiculaire à la surface de l'électrode). Ce comportement donne lieu à une interface composée de différentes couches parallèles ayant différentes résistances et capacités.

Une étude (43) a déterminé que l'approximation des spectres d'impédance mesurés à partir d'électrodes de lithium stockées dans une solution de PC est obtenue avec un circuit équivalent de type Voigt qui comporte des circuits ($R // C$) (résistance en parallèle avec la capacité) en série entre eux et avec la résistance de la solution. Un de ces circuits ($R // C$) contient un élément de Warburg en parallèle avec la capacité. Une excellente approximation a été obtenue avec le modèle qui contient 5 circuits ($R // C$) en série. Dans cette étude, tous les circuits ($R // C$) du modèle de circuit équivalent, ont été associés aux différents films qui sont compris dans l'interface. L'interface formée sur le lithium dans une solution de PC se divise en deux parties, une poreuse et une compacte. De plus, une analyse de surface par XPS couplée à un canon

ionique révèle que la composition de l'interface change de l'extérieur jusqu'à l'intérieur de l'électrode de lithium. Ceci supporte le modèle des multicouches sur le lithium.

L'étude de plusieurs systèmes a prouvé que le modèle de circuits équivalents, qui propose des multicouches, peut être généralisé pour d'autres électrolytes comme le tétrahydrofurane (THF), le 2Me-THF, le 1, 3-dioxolane (DN) et un mélange de EC-DEC avec différents sels de lithium tel que le LiClO_4 , le LiBF_4 , LiAsF_6 et le LiPF_6 (42) (voir annexe A pour les structures des composés). Chaque composé des solutions réagit différemment face au lithium (par exemple les éthers sont moins réactifs que les anions AsF_6^- et ClO_4^-) mais l'interface est formée de la même manière c'est-à-dire sous une différence de potentiel qui diminue avec l'épaisseur. La sélectivité de la réduction de la solution électrolytique est faible au début mais lorsque le film s'épaissit, la sélectivité augmente et la réduction des composés prend place via l'effet tunnel à travers ces films. Chaque film de l'interface peut être de compositions et de structures différentes et peut être représenté dans le circuit équivalent par un circuit ($R // C$) qui reflète bien les propriétés de ces films.

Quoique trois constantes de temps représentent l'interface de nos systèmes glymes et sulfamides, Aurbach pour sa part représente le modèle de circuits équivalents pour plusieurs systèmes (42) par 5 constantes de temps (figure 4). Trois constantes de temps représentant les hautes fréquences jusqu'aux fréquences moyennes (couches a, b et c du modèle à la figure 4), comprennent la plus grande partie du demi-cercle (Nyquist) et ont une faible valeur de capacité (quelques $\mu\text{F cm}^{-2}$). Les deux autres constantes de temps (couche d et e de la figure 4) apparaissent aux basses fréquences et ont une grande valeur de capacité (d'une centaine à quelques milliers de $\mu\text{F cm}^{-2}$). Ils attribuent les constantes de temps a-c à des couches compactes du côté du lithium métallique et les constantes d et e à des couches poreuses du côté de la solution.

Aurbach et al. (42), dans leurs travaux ont fait une estimation de l'épaisseur (d) des couches a-c à partir de la relation directe entre la distance et la constante diélectrique du milieu selon

l'équation 4.2. Ils supposent, dans cette région, une géométrie plate et parallèle des couches a-c.

$$d = \epsilon \epsilon_0 A / C \quad [4.2]$$

ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ est la constante diélectrique du milieu, A est l'aire de l'électrode en assumant un facteur de rugosité de 1 et C est la capacité du film.

Les auteurs ont rapportés que les constantes diélectriques de plusieurs sels de lithium incluant ROCO_2Li , ROLi , LiF , Li_2CO_3 , LiCl et Li_2O ont une valeur très similaire et que la valeur de 5 peut être prise comme moyenne pour la plupart de ces sels qui forment les films de surface (43). De plus la résistivité (ρ) peut être également calculée grâce à l'équation suivante :

$$\rho = R_{\text{couche}} / d_{\text{couche}} \quad [4.3]$$

où R_{couche} est la résistance de la couche et d_{couche} l'épaisseur de la couche.

La partie compacte a-c représente la majeure partie de la résistance totale interfaciale. La couche a reliée à la constante de temps avec la plus grande fréquence, est la moins résistive mais la plus épaisse. La couche c est celle qui est la plus résistive et la moins épaisse. La couche b possède un comportement qui se situe entre celui de la couche a et c soit une résistivité et une épaisseur entre celles de la couche a et c. C'est la couche c qui démontre le plus grand changement face aux conditions de vieillissement avec le temps.

La conductivité d'un matériau dépend des imperfections dans la structure cristalline et moins le matériau est cristallin, plus il est conducteur, on peut penser que la couche la plus près du lithium métallique (couche a), qui est formée rapidement sous des conditions les moins sélectives, représente la couche la moins ordonnée et la moins résistive. La couche a est

toujours la plus épaisse. Ce film croît via un transfert d'électrons de la surface de lithium à travers ce film et vers les espèces de la solution, lesquelles donnent lieu à la précipitation de plus en plus d'espèces non solubles. Cette basse résistivité est attribuée à la conductivité des électrons due au désordre de la structure (basse sélectivité). En gardant la même logique, on peut prévoir que la couche c doit être la moins épaisse et la plus résistive.

L'accroissement de la couche de passivation avec le temps de la façon suggérée rend l'interface Li/électrolyte complexe, par contre le modèle proposé par le groupe Aurbach ne tient pas compte de certains détails qui peuvent influencer la représentation physique qu'on se fait de l'interface. Les auteurs ne tiennent pas compte de la porosité et la rugosité de la surface (facteur de rugosité égal à 1). Un comportement idéal n'est observé que sur le mercure qui possède une surface lisse et homogène (66). Ces conditions idéales d'homogénéité de surface ne sont généralement pas rencontrées sur les électrodes solides sur lesquelles il y a plutôt une distribution des propriétés microscopiques causée par des défauts de surface, des compositions et stoechiométries différentes. La surface de lithium possède une certaine rugosité et degré d'inhomogénéité. Généralement, une inclinaison du demi-cercle en plan complexe (Nyquist) est observée et est reliée à la distribution de courant causée par ces inhomogénéités. Nos mesures d'impédance (en plan complexe (Nyquist)) et celles d'études antérieures (35) donnent effectivement des demi-cercles aplatis. Cet angle d'inclinaison est constant et ne dépend pas de la fréquence utilisée. Pour tenir compte de cet effet, nous avons remplacé, dans notre modèle, la capacité pure par le paramètre T exprimé en $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ et dont l'impédance comprend un angle de déphasage ϕ ($0 < \phi \leq 1$) qui ne varie pas avec la fréquence d'où son nom élément de phase constante (EPC). L'élément de phase constante tient compte beaucoup plus de la réalité physique et chimique de la surface du lithium et l'approximation de la courbe en plan complexe (Nyquist) incluant l'angle de déphasage ϕ représente mieux le demi-cercle aplati obtenu. Contrairement à ce que propose certaines études, nous ne considérons pas ces couches comme des plaques bien définies mais plutôt comme des régions composées et concentrées de différentes espèces avec des bornes plutôt floues qui comportent un gradient des espèces d'une

couche à l'autre. Nous allons voir à la prochaine section que les analyses XPS démontrent bien que les couches sont inhomogènes et les analyses par MEB vont démontrer que la surface est accidentée et comporte des défauts. Nous trouverons que les espèces, comprises dans les couches, diminuent graduellement avec l'épaisseur des films. Le profil de concentration sera une fonction de la nature du lithium ainsi que de l'électrolyte de départ.

Pour déterminer la meilleure approximation obtenue avec ce modèle, des comparaisons d'optimisation statistique ont été faites dans l'étude du groupe Aurbach. Ils ont comparé les résultats obtenus avec le modèle lorsqu'il comporte deux, trois, quatre, cinq et six circuits ($R // C$) en supposant que tous les points expérimentaux sont également pondérés. Il s'avère que l'erreur attribuée aux points expérimentaux n'est pas égale pour tous. Les différents points expérimentaux correspondent à différentes fréquences. Les fréquences varient habituellement de 100 kHz à 0,01 Hz et il a été établi que les hautes fréquences ne pénètrent pas jusqu'au fond des pores tandis que les basses y pénètrent et les mesures d'impédance varient à différentes fréquences sous plusieurs ordres de grandeur (52). Ceci amène des erreurs différentes pour les points expérimentaux. De plus, il est recommandé d'utiliser la pondération proportionnelle (voir chapitre 1). Cela veut dire que l'incertitude de la composante réelle et imaginaire de la donnée est proportionnelle à leurs grandeurs respectives.

En tenant compte de toutes les recommandations précédentes, le modèle que nous suggérons pour les systèmes étudiés est illustré à la figure 5. Ce modèle est toujours basé sur le concept de formation de plusieurs couches à la surface du lithium métallique. Dans ce nouveau modèle, nous avons introduit l'élément de phase constante (EPC) dans la capacité, ce qui est plus représentatif pour des électrodes solides qui possèdent une certaine porosité. C'est un circuit équivalent de type Voigt qui comporte des circuits ($R // EPC$) (résistance en parallèle avec le EPC) en série entre eux et avec la résistance de la solution. Nous avons déterminé, après comparaison des résultats obtenus par approximation avec des modèles contenant un, deux et trois circuits ($R // EPC$), que la meilleure approximation se fait avec un modèle avec trois circuits ($R // EPC$). Ce modèle de circuit équivalent approxime aussi bien les solvants de la

famille des glymes que ceux de la famille des sulfamides.

La zone compacte ne comporte que deux couches et la zone poreuse, une seule. On associe les hautes fréquences jusqu'aux fréquences moyennes aux couches a et b qui font parties de la région compacte. Les basses fréquences sont associées à la couche c, la région poreuse. Pour les systèmes étudiés, la couche compacte possède une faible capacité (de l'ordre de quelques $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$) et la couche poreuse possède une grande capacité (de l'ordre de quelques milliers $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$).

D'après les résultats (résistance et paramètre T) des mesures de spectroscopie d'impédance de nos systèmes, nous allons relier la résistance et la capacité à la compacité et l'épaisseur des couches. Nous posons que la couche a, qui est formée avec le moins de sélectivité, est associée à la résistance R_1 et au paramètre T_1 . La formation de la couche a s'effectue avec une très grande différence de potentiel qui réduit plusieurs espèces et forme un film peu résistif. Les valeurs de T_1 et de R_1 sont faibles. On peut supposer que le film est mince et compact. La couche b, dont la formation se fait avec plus de sélectivité, possède un certain caractère cristallin plus prononcé, ce qui se traduit par une résistance beaucoup plus élevée. La couche b peut être associée à la résistance R_2 et au paramètre T_2 . La capacité de cette couche est petite. Cette couche est considérée comme compacte et épaisse. Enfin, la couche c est constituée de la résistance R_3 et du paramètre T_3 . Cette couche est très poreuse et semble être épaisse. Elle possède une grande capacité. La résistance R_3 est très petite et cela semble être dû au fait que la couche c est plus poreuse. Donc en résumé, le lithium métallique réagit avec l'électrolyte pour former la couche a qui est représentée par R_1 et T_1 , ensuite la réaction envers l'électrolyte se spécifie et la formation de la couche b a lieu, cette couche est constituée de la résistance R_2 et du paramètre T_2 et finalement la dernière couche a se former est la couche c qui est représentée par R_3 et T_3 . Grâce à l'analyse XPS, nous allons pouvoir confirmer ou ajuster nos hypothèses sur les caractéristiques des couches qui constituent l'interface.

4.2 Analyse de l'interface par spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).

À l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons proposé que la couche de passivation était composée de trois constantes de temps que l'on associe à trois différents films à la surface du lithium. Ces films sont représentés par des circuits (R // EPC), mais les différentes valeurs attribuées aux éléments qui composent ses circuits (R // EPC) marquent une différence qui caractérise les films. La nature de ces films cause des différences dans leurs valeurs de résistances et de paramètres T.

La nature de ces films dépend du solvant, du sel et des contaminants atmosphériques. La technique utilisée pour déterminer la composition de ces films est la spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS). Cette étude a pour but l'évaluation de la nature chimique de la couche de passivation à la surface du lithium en fonction des différents électrolytes étudiés. Le XPS permet d'identifier les principaux éléments et de connaître leurs niveaux d'oxydation. De plus, cette technique couplée à un canon ionique permet d'obtenir une étude de la variation des espèces chimiques en fonction de la profondeur relative à la surface. Cette étude, nous permettra de vérifier les conclusions tirées des mesures d'impédance et de proposer des mécanismes de réactions expliquant la formation des produits composants l'interface de nos systèmes.

4.2.1 Lithium FOOTE 68.

Sept échantillons de lithium FOOTE 68 en contact avec différents milieux ont été analysés (les échantillons préparés à Sherbrooke furent analysés à l'IREQ). La durée d'exposition pour tous les échantillons de lithium à ces milieux est d'environ 50 heures. Nous avons cerné des solvants intéressants qui possèdent une réactivité limitée envers le lithium métallique et une faible valeur de résistance interfaciale. Le solvant choisi pour la famille des glymes est le 3EGDME, celui

pour la première génération de sulfamides est la TESA et finalement le solvant choisi pour la deuxième génération de sulfamides est le solvant S6 (Me, Me, Me', MeOEt'-sulfamide). La réactivité de ces solvants fût étudiée avec et sans la présence d'un sel de lithium, le LiTFSI. De plus, un échantillon de lithium qui n'a subi que le traitement du laminage lors de sa préparation a été utilisé comme standard.

4.2.1.1 Composition en surface des échantillons.

On retrouve au tableau 7, la concentration des principaux éléments détectée à la surface des sept échantillons. On observe pour la plupart des échantillons, que plus de 50 % de la surface est constituée de carbone. Les autres éléments qui sont en forte concentration sont l'oxygène et le lithium. On observe aussi la présence de fluor, de soufre, de sodium et de façon négligeable la présence d'azote et de chlore, qui peuvent provenir de la dégradation du solvant, du sel ou de la présence d'impureté.

Tableau 7. Pourcentage relatif de la concentration des éléments présents à la surface des différents échantillons (55).

Échantillons	Éléments							
	Li	C	O	F	S	Na	N	Cl
Li standard	23,4	47,1	28,7	0,6	---	---	---	0,2
Li/TESA	10,1	67,6	16,8	3,2	0,6	0,9	0,4	0,4
Li/TESA-LiTFSI	14,1	62,5	18,4	3,2	0,5	0,8	0,3	0,2
Li/3EGDME	12,5	59,3	19,8	5,6	1,3	0,6	0,7	0,2
Li/3EGDME-LiTFSI	17,2	44,1	28,7	6,0	1,6	1,3	1,0	---
Li/S6	16,0	54,7	22,5	3,2	1,5	0,9	0,9	0,2
Li/S6-LiTFSI	5,9	46,5	19,1	18,0	5,4	2,1	3,1	---

La figure 63 représente les spectres d'émission 1s de l'oxygène (figure 63 a), du carbone (figure 63 b) et du lithium (figure 63 c) pour les échantillons étudiés. On observe que les spectres 1s de l'oxygène pour tous les échantillons (sauf Li/S6-LiTFSI) sont caractérisés par une émission à 532,0 eV qui est attribuée à la présence du composé LiOH ou de Li_2CO_3 (67). Il y a aussi une faible émission vers 533,0 eV et vers 528,3 eV pour ces échantillons. Le système Li/S6-LiTFSI possède plutôt une forte émission à 533,0 eV et on peut remarquer que le système Li/3EGDME-LiTFSI possède aussi ce pic d'émission, néanmoins il est très difficile d'associer cette émission à quoi que se soit.

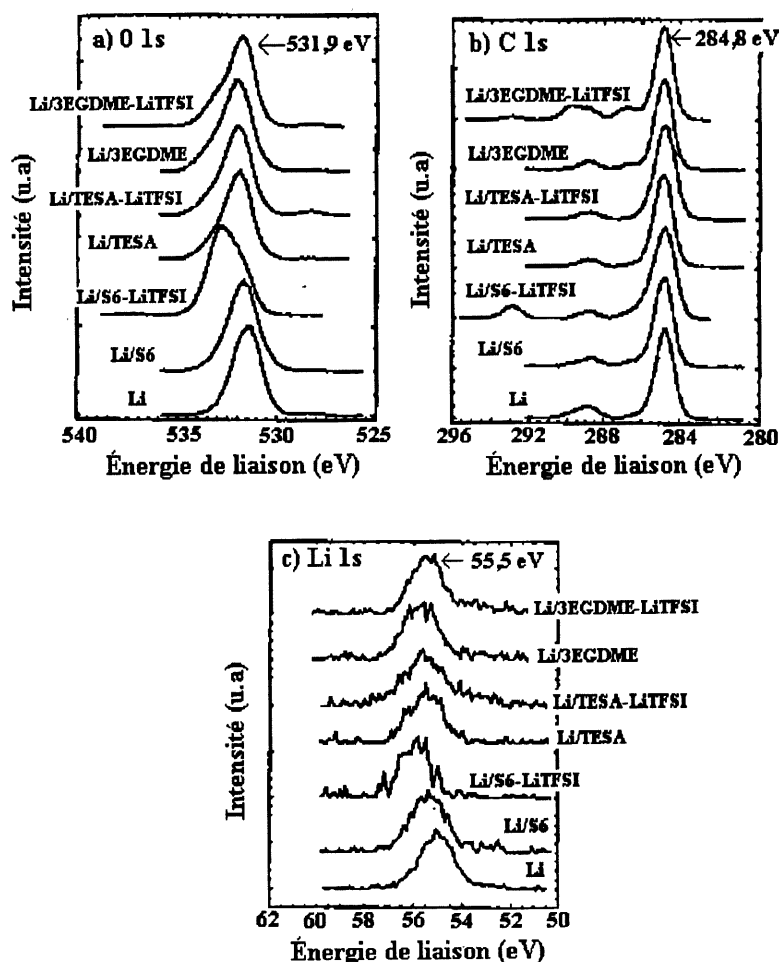


Figure 63. Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone et c) le lithium à la surface des différents échantillons (55).

La figure 63 b) illustre les pics d'émission pour le carbone 1s. On retrouve principalement le carbone de surface sous la forme de lien C-(C,H) à un pic à 284,8 eV. Ce pic est caractéristique et de forte intensité pour tous les échantillons. Des émissions de plus hautes énergies (entre 288,0 et 291,0 eV) seraient associées aux composés Li_2CO_3 . On discerne aussi des pics d'émission de faible intensité. Pour le système en contact avec le 3EGDME, on retrouve un pic vers 287,0 eV. Les systèmes Li/3EGDME-LiTFSI et Li/S6-LiTFSI produisent un pic d'émission de haute énergie (293,0 eV). Cette émission pourrait provenir du complexe CF_x ou COF_x (55). Cette hypothèse est appuyée par le fait que ces deux échantillons possèdent la plus forte concentration de fluor et aussi une émission importante d'oxygène à 533,0 eV.

La figure 63 c) démontre les différents spectres d'émission du lithium 1s pour l'ensemble des échantillons. La principale émission pour tous les échantillons se trouve à 55,5 eV. Ce pic proviendrait de la présence de LiOH ou Li_2CO_3 , ce qui concorde avec le spectres d'oxygène et de carbone précédents. On remarque aussi une émission de faible intensité et de basse énergie vers 53,2 eV qui pourrait être due à la présence d'une faible quantité de Li_2O .

La surface des échantillons contient aussi d'autres éléments (les spectres ne sont pas donnés ici). Le fluor est le plus important de ceux-ci (surtout pour le système Li/S6-LiTFSI) avec une émission à 688,8 eV et une plus faible à 684,9 eV. L'émission à 684,9 eV est caractéristique de la présence de LiF (67). Le pic à 688,8 eV correspond à un composé qui contient une liaison entre fluor et un élément ayant une électronégativité plus grande que le lithium comme le soufre (55). On retrouve des émissions pour le soufre dans tous les échantillons (surtout pour le système Li/S6-LiTFSI), excepté l'échantillon de lithium standard. Le soufre a deux pics d'émissions, l'un d'une forte intensité vers 169,1 eV et l'autre de faible intensité à 167,1 eV. Enfin, on retrouve aussi des pics d'émission de sodium, d'azote et de chlore de très faible intensité, mais cela signifie la présence de quantité négligeable de ces éléments qui proviennent sûrement d'impuretés.

4.2.1.2 Composition de l'interface en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Il est possible, en utilisant une érosion ionique, d'obtenir un profil en profondeur des différentes espèces chimiques qui constituent l'interface. Ainsi nous sommes en mesure d'identifier la composition des différents films et de déterminer l'épaisseur de ces films. Grâce à ces analyses, nous pouvons associer les films au modèle de circuits équivalents suggéré plus tôt et identifier quelles espèces chimiques semblent former les films plus résistifs. Il faut toutefois prendre note que cette analyse XPS couplée avec un canon ion Ar^+ peut produire des modifications dans la nature chimique de certains composés, ces modifications sont produites par l'érosion elle-même. Toutes les analyses en profondeur sont relatives à la surface de l'échantillon de lithium. On débute l'analyse par la surface en contact avec la solution et elle correspond à la distance 0 Å. Plus on décape l'échantillon, plus la distance augmente à partir de l'origine (interface film/électrolyte) et plus on se dirige vers le lithium métallique c'est-à-dire vers l'intérieur de l'interface.

4.2.1.2.1 Lithium Standard.

L'échantillon de lithium dans cette analyse n'a pas été en contact avec un solvant ou électrolyte quelconque. La figure 64 représente la variation des principales espèces chimiques en fonction de la profondeur pour l'échantillon de lithium standard. Les figures 65 a), b) et c) présentent les spectres d'émission pour ces mêmes principaux éléments à différentes épaisseurs. Les chiffres entre parenthèses dans la figure 64 correspondent aussi à ceux de la figure 65. Par exemple, le chiffre six correspond à une profondeur de 1300 Å pour les figures 64 et 65 a)-c).

Cette analyse permet de décrire l'échantillon de lithium standard comme suit : de la surface jusqu'à environ 50 Å, on retrouve une région principalement composée de carbone adsorbé, provenant d'hydrocarbure (probablement due à la méthode de fabrication des feuilles de lithium et à la contamination dans la chambre à vide de l'appareil). Par la suite, entre 50 et 250 Å, on

retrouve une couche composée de carbonate et/ou d'hydroxyde de lithium. Dans la région entre 250 et 2650 Å, on trouve une couche importante d'oxyde de lithium. Les analyses précisent que la région où la concentration en lithium et en oxygène est stable à la valeur stœchiométrique du Li_2O se situe seulement entre 400 et 900 Å. Au début de la dernière couche, on distingue une émission pour le carbone à 283,0 eV qui serait due à la présence d'un lien Li-C qui peut provenir de carbure ou de méthyle lithium. Toutefois, selon des études antérieures, on favorise le carbure qui proviendrait de la réduction complète de composés organiques (49). Ces composés organiques peuvent avoir été introduits lors du laminage du lithium, lors de sa manipulation en boîte à gants (présence de vapeurs de solvants) ou lors du transport de l'échantillon vers l'appareil. Finalement à une profondeur de plus de 2650 Å, on retrouve le lithium métallique (pic d'émission à 52,3 eV). Lorsque l'on fait la déconvolution du spectre du lithium obtenu à 2700 Å, on trouve qu'environ 34 % de l'émission du lithium provient du lithium métallique.

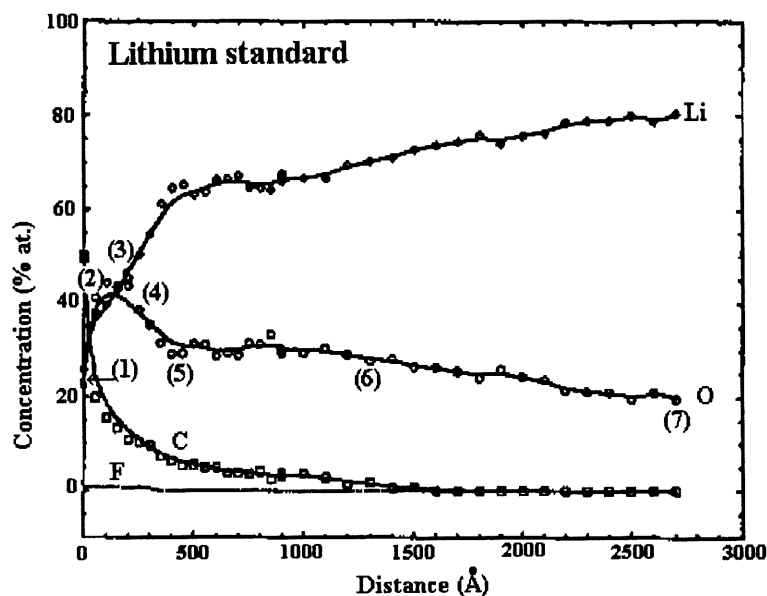


Figure 64. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon de lithium standard. Les chiffres entre parenthèses correspondent aussi aux chiffres dans les spectres de la figure 65 a), b) et c) (55).

4.2.1.2.2 Les systèmes Li/S6 et Li/S6-LiTFSI.

La figure 66 présente la variation des différents éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour le système Li/S6. En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec le lithium standard, on remarque une plus forte concentration de carbone à la surface ainsi qu'en profondeur de l'échantillon du système Li/S6. On note aussi que la région de Li_2O (dernière couche) est stable à partir de 300 Å. Finalement, on observe une très faible quantité de fluor ainsi que de soufre et celles-ci deviennent négligeable rapidement en fonction de l'épaisseur.

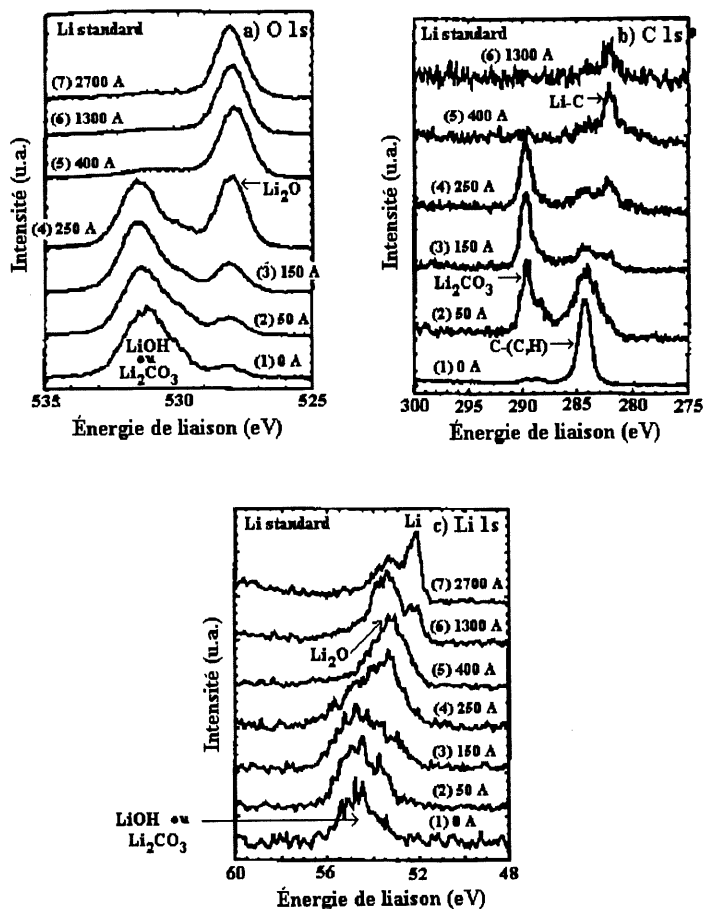


Figure 65. Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone et c) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon de lithium standard (55).

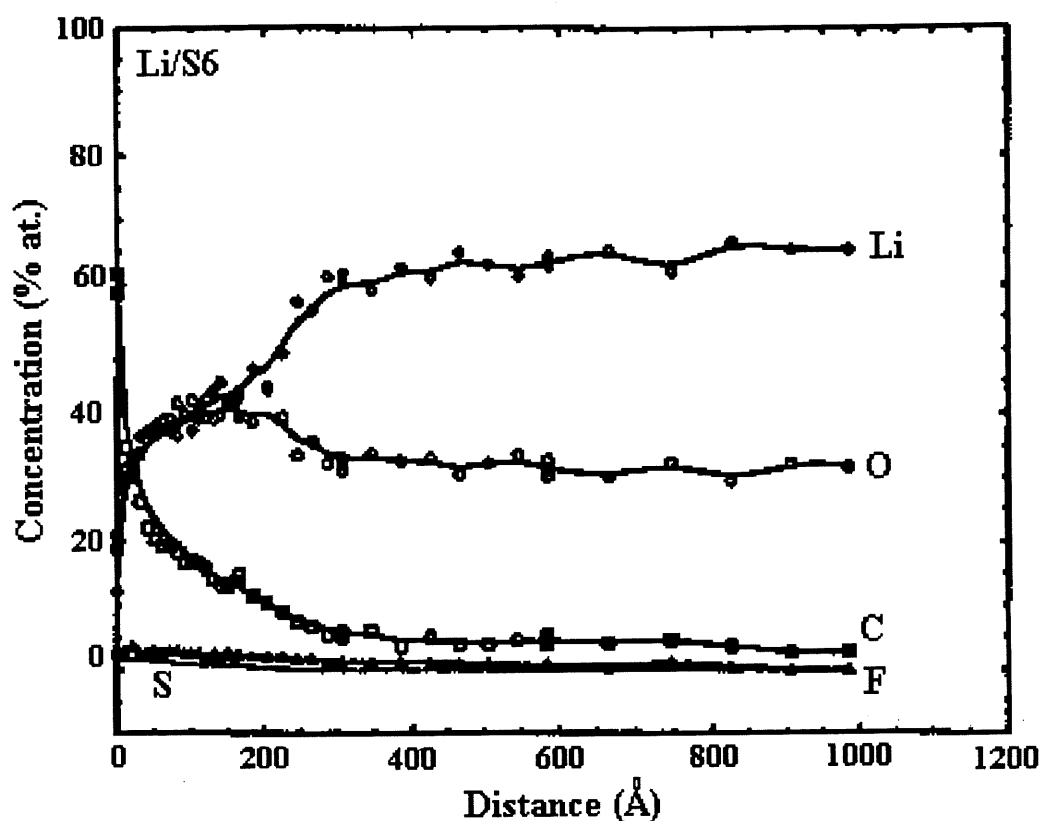


Figure 66. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/S6 (55).

La figure 67 représente la variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/S6-LiTFSI. Une des principales différences que l'on observe en présence de LiTFSI est que l'on retrouve une plus grande quantité de fluor en surface. Le fluor se retrouve dans toute la couche de passivation jusqu'au lithium métallique. De plus, on remarque la présence non négligeable de sodium à la surface de l'échantillon. On ne peut expliquer la provenance de ce sodium, il peut s'agir d'une contamination ou d'impureté dans le sel ou dans le solvant S6.

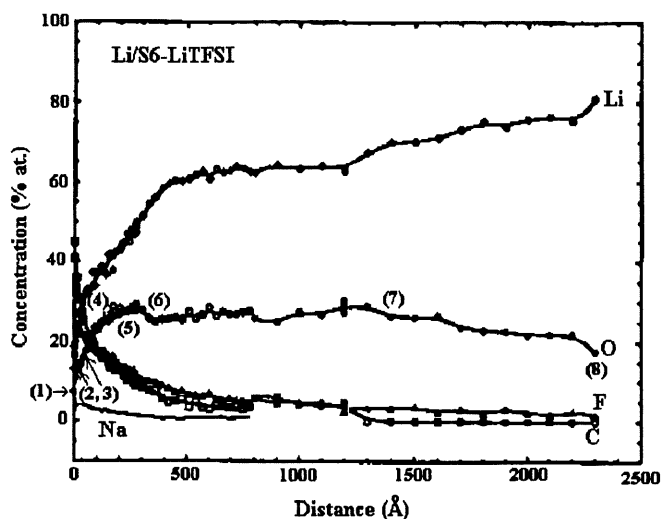


Figure 67. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/S6-LiTFSI. Les chiffres entre parenthèses correspondent aussi aux chiffres dans les spectres de la figure 68 a), b), c) et d) (55).

En combinant les données de la figure 67 et celles des figures 68, on peut schématiser l'interface de l'échantillon du système Li/S6-LiTFSI. Dans les premiers 100 Å, on trouve majoritairement des hydrocarbures adsorbés (C-(C,H)), ceci forme la première couche. On retrouve du LiF dans la deuxième couche ainsi que dans la troisième. En surface, on observe une émission à 689,0 eV du fluor, cela indique que celui a réagit avec d'autres éléments pour former un composé ayant une plus forte énergie de liaison que celle du LiF. Dans cet échantillon, le carbonate de lithium se situe entre 100 et 220 Å de la surface. La troisième couche est principalement formée d'oxyde de lithium sur une épaisseur de 2100 Å, cependant on retrouve aussi du LiF dans toute l'épaisseur de la troisième couche. Ce dernier composé provient vraisemblablement de la réaction du LiTFSI avec le lithium (48). En déconvoluant le spectre de l'échantillon Li/S6-LiTFSI obtenu à une épaisseur de 2300 Å, on trouve qu'environ 30 % de l'émission du lithium provient du lithium métallique.

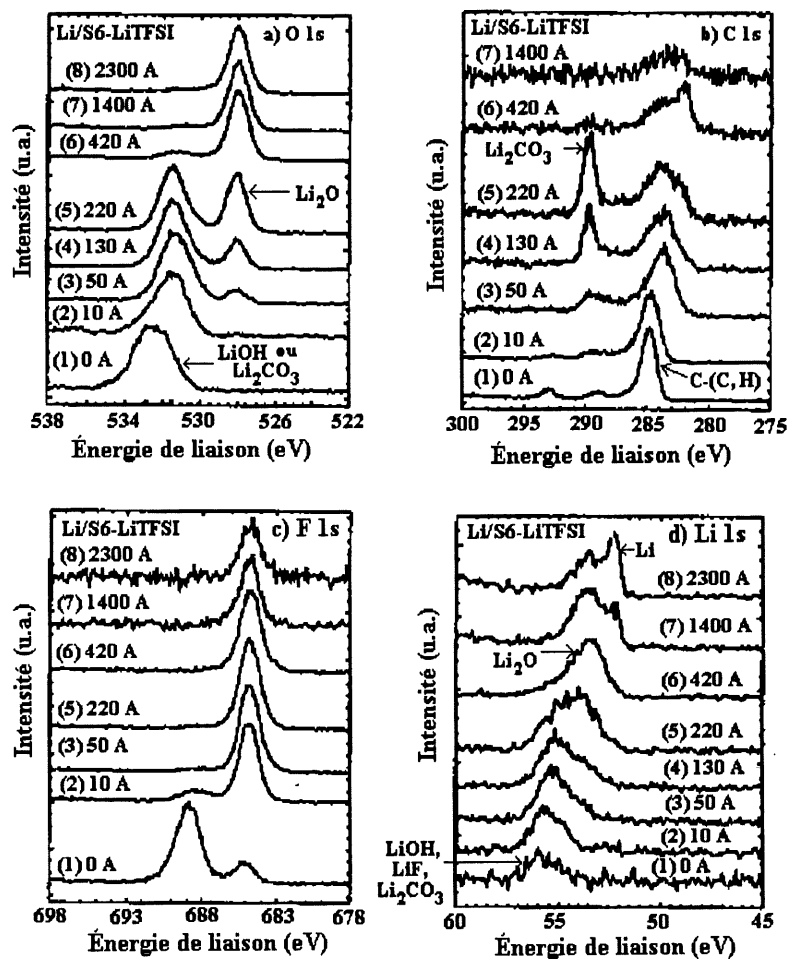


Figure 68. Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/S6-LiTFSI (55).

4.2.1.2.3 Les systèmes Li/TESA et Li/TESA-LiTFSI.

La figure 69 représente la variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion d'un échantillon de lithium en contact avec la TESA. Comparativement aux résultats précédents, la couche de passivation est plus importante dans ce système. Il faut une épaisseur

de 3500 Å pour atteindre une valeur de 30% de lithium métallique alors qu'avec le lithium standard, il ne suffisait que de 2500 Å pour atteindre ce même pourcentage. La première couche est composée d'hydrocarbure adsorbé. On détecte la présence d'une faible quantité de fluor (LiF) au début de la deuxième couche et le carbone est présent jusqu'à une épaisseur de 2500 Å. Finalement, aucune région dans la troisième couche n'est stable en Li_2O , la quantité d'oxygène diminue de façon graduelle et son maximum est atteint vers 500 Å. Donc la troisième couche est surtout formée de Li_2O et de lithium métallique, mais la concentration du Li_2O diminue avec l'épaisseur tandis que la concentration de lithium métallique augmente avec l'épaisseur.

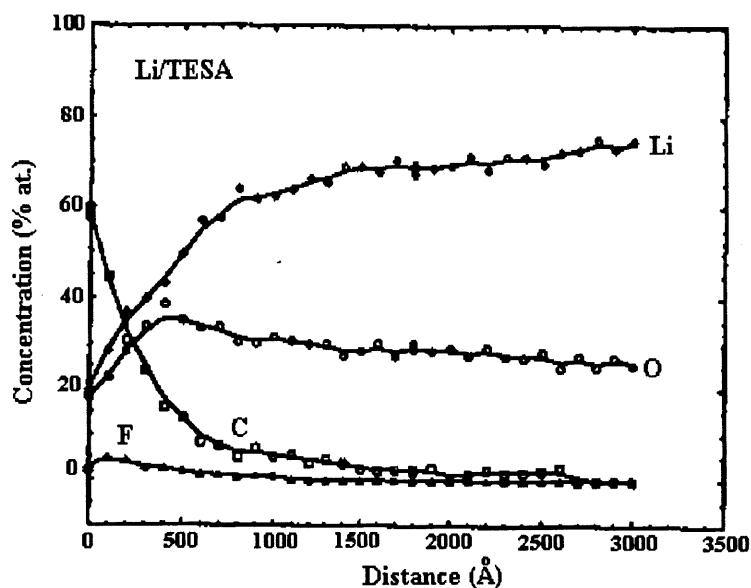


Figure 69. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/TESA (55).

La figure 70 illustre la variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/TESA-LiTFSI. Cette surface présente différents résultats par rapport à ceux obtenus avec le lithium standard et ceux du système Li/TESA. On remarque que l'épaisseur de la couche de passivation est plus petite (diminution de 33% par rapport au lithium standard). Pour cet échantillon, on retrouve des concentrations de lithium métallique

supérieures à 35% de l'émission du lithium et ce pour une distance d'érosion de seulement 1800 Å. On détecte aussi la présence de fluor (LiF) dans la deuxième et la troisième couche, mais moins prononcée que dans le cas du système Li/S6-LiTFSI.

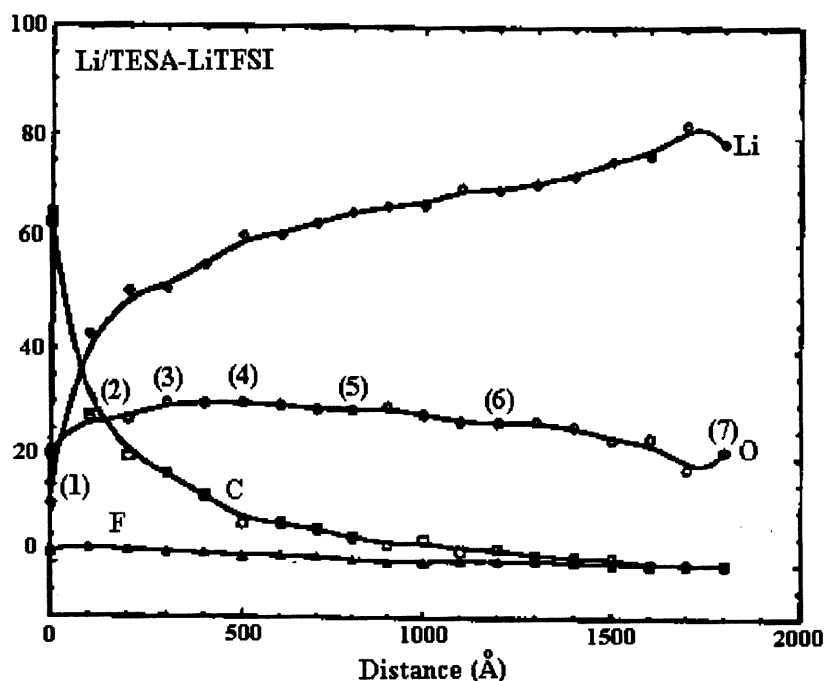


Figure 70. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/TESA-LiTFSI. Les chiffres entre parenthèses correspondent aussi aux chiffres dans les spectres de la figure 71 a), b), c) et d) (55).

En combinant les résultats de la figure 70 à ceux des figures 71, on peut schématiser la couche de passivation comme suit : La première couche est constituée d'hydrocarbure sur une épaisseur (environ 50 Å) plus petite que celle dans le système Li/TESA. La principale différence entre le lithium standard et cet échantillon est que la couche de carbonate de lithium est plus petite (environ 100 Å) et que l'émission de carbone est dominée par un pic à 283,0 eV

(carbure de lithium). Le carbure de lithium est retrouvé dans la troisième couche au travers de l'oxyde de lithium jusqu'au lithium métallique. On trouve aussi une région (entre 250 et 900 Å) stable en Li_2O .

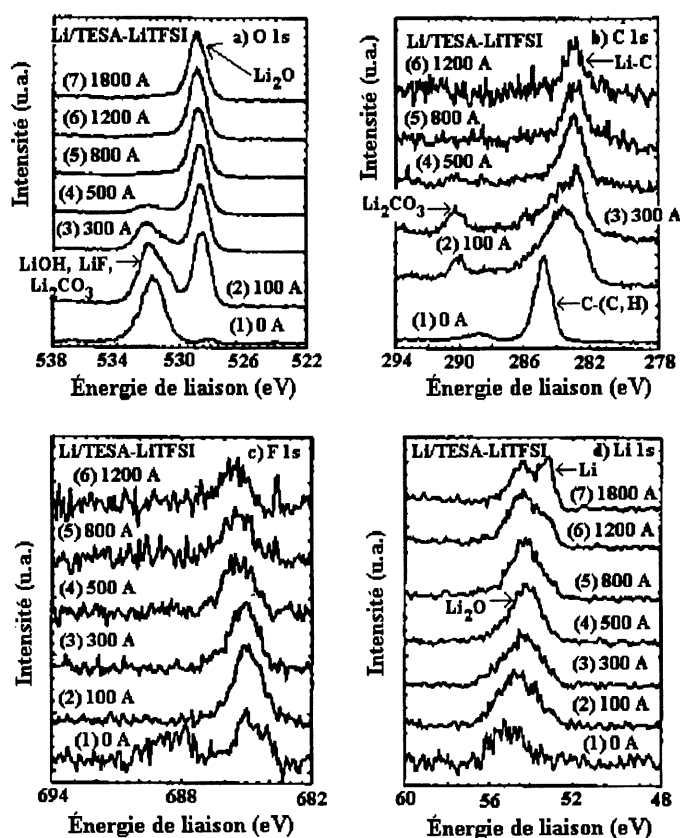


Figure 71. Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/TESA-LiTFSI (55).

4.2.1.2.4 Les systèmes Li/3EGDME et Li/3EGDME-LiTFSI.

La figure 72 représente la variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME. Dans cet échantillon, la troisième couche

contient énormément de Li_2O , même à 2500 Å on ne trouve aucune trace d'émission de lithium métallique. Les émissions proviennent plutôt du composé Li_2O . On retrouve une faible quantité de fluor (LiF) ainsi que de carbone à la surface et leurs concentrations diminuent rapidement avec l'épaisseur. La couche de passivation est en majorité constituée de Li_2O , provenant sûrement d'une forte réaction entre le solvant et le lithium.

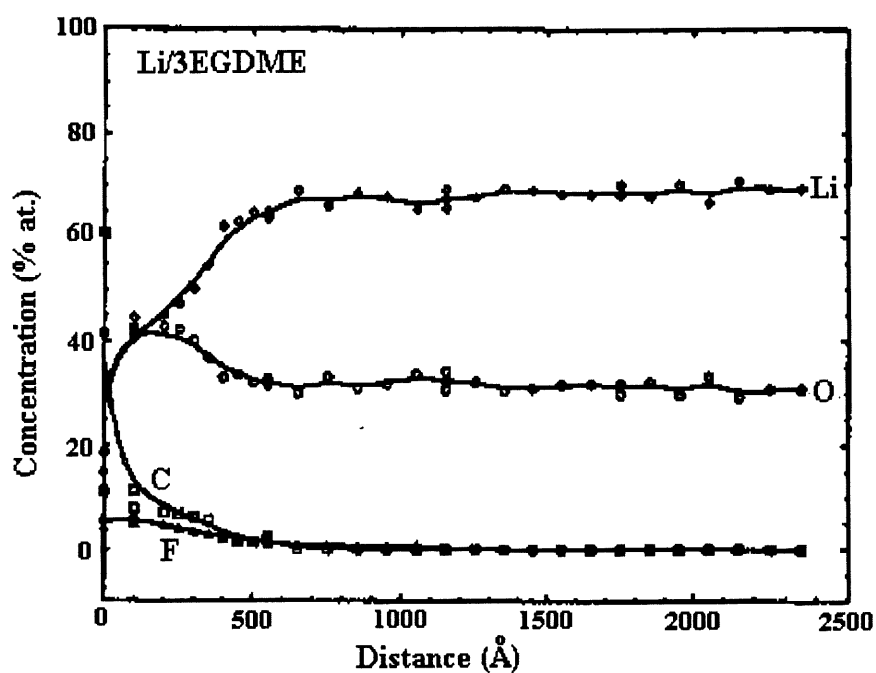


Figure 72. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME (55).

La figure 73 présente la variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME-LiTFSI. La différence la plus intéressante de cet échantillon par rapport aux autres est que la couche de passivation est la plus petite de tous les échantillons analysés par XPS. On note que plus de 35% de l'émission totale du lithium est attribuée à l'émission de lithium métallique pour une profondeur de seulement 1500 Å.

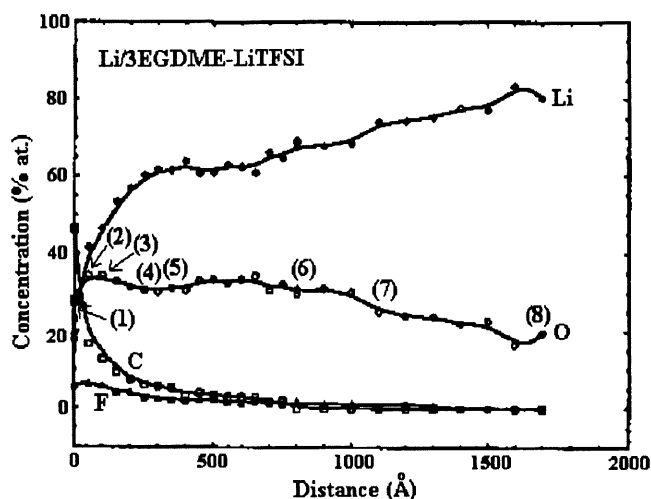


Figure 73. Variation des principaux éléments en fonction de la profondeur d'érosion pour l'échantillon du système Li/3EGDME-LiTFSI. Les chiffres entre parenthèses correspondent aussi aux chiffres dans les spectres de la figure 74 a), b), c) et d) (55).

On peut schématiser la couche de passivation en combinant les résultats de la figure 73 et ceux des figures 74. La première couche est constituée d'hydrocarbure sur une épaisseur de 50 Å. Dans la deuxième couche, on retrouve du Li_2CO_3 pour une épaisseur de 100 Å. La troisième couche est plutôt formée de Li_2O . On retrouve une faible quantité de fluor (LiF) tout au long de la deuxième et un peu au début de la troisième couche. Le fluor et le carbone disparaissent rapidement en fonction de la profondeur. On mesure une région stable de Li_2O entre 300 et 1000 Å, par la suite au commence à retrouver le lithium métallique.

À la lueur de ces résultats, les principales observations sont les suivantes : il existe déjà une couche de passivation sur le lithium standard. Elle provient du procédé de fabrication du lithium en atmosphère anhydre. Cette couche est constituée d'hydrocarbure, de Li_2CO_3 , de LiOH et de Li_2O . Au contact avec l'électrolyte, la couche de passivation du lithium standard qui était déjà présente est modifiée. Le cas où l'effet est le plus grand est l'échantillon de lithium en contact

avec le 3EGDME, la couche de passivation est la plus épaisse de tous les échantillons, mais lorsque le lithium est en contact avec le 3EGDME-LiTFSI, l'interface a la couche la plus mince de tous. En plus de l'épaisseur qui diffère, il y a aussi la nature des films qui varie. Dans le cas du 3EGDME seul, la couche est plutôt constituée d'un film épais de Li_2O et en présence de LiTFSI, la couche de passivation est constituée d'un film de Li_2CO_3 et de LiOH (trace de LiF) superposé à un mince film de Li_2O . On peut supposer que ces espèces bloquent l'accès du solvant ou du sel (désolvatation du Li^+ à ce niveau), au lithium métallique. Ainsi la réduction de quelques espèces est empêchée ou du moins limitée par la couche de passivation. Des espèces auraient un pouvoir plus passivant que d'autres.

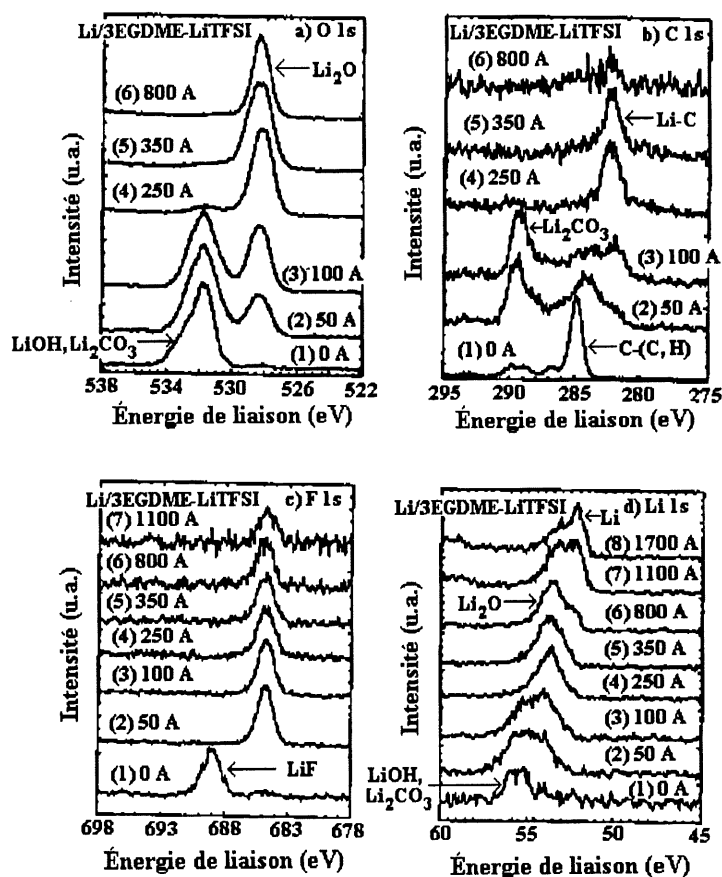


Figure 74. Spectres XPS d'émission 1s pour a) l'oxygène, b) le carbone, c) le fluor et d) le lithium en fonction de la profondeur d'érosion pour un échantillon du système Li/3EGDME-LiTFSI (55).

Il existe un rapport qui permet de vérifier si le volume molaire des espèces formées est plus grand ou plus petit que celui du lithium métallique. Il s'agit du rapport Pilling-Bedworth (Δ) qui est calculé selon l'équation suivante (55) :

$$\Delta = M_{\text{composé}} \cdot \rho_{\text{Li}}^0 / M_{\text{Li}}^0 \cdot \rho_{\text{composé}} \quad [4.4]$$

$M_{\text{composé}}$ et $\rho_{\text{composé}}$ sont la masse molaire et la densité d'un composé, M_{Li}^0 et ρ_{Li}^0 sont la masse molaire et la densité du lithium métallique. Au tableau 8, on reporte la valeur de ce rapport pour différents composés. Ce rapport estime le ratio du volume molaire d'une espèce sur celui du lithium métallique. En réalité, il s'agit du ratio du volume occupé par le composé qui prend la place du lithium métallique. Lorsque le rapport est inférieur à 1, le composé n'est pas complètement couvrant et le milieu peut avoir un accès libre vers le lithium métallique. Dans ce cas, on remarque une oxydation linéaire du lithium sans stabilisation ou passivation du film en fonction du temps et de l'épaisseur. Dans le tableau 8, on constate qu'il y a seulement deux composés (Li_2O et LiF) qui ne couvrent pas le lithium métallique ($\Delta < 1$). C'est plutôt des composés comme le Li_2CO_3 et le LiOH qui couvrent le lithium et qui stabilise la couche de passivation en bloquant l'accès au solvant.

Lorsque le lithium est en contact avec le 3EGDME, on note une grande épaisseur de Li_2O qui pourrait résulter de la dissolution du film de Li_2CO_3 déjà présent sur le lithium avant contact avec le solvant. Cette solubilité de la région de Li_2CO_3 favoriserait la croissance du Li_2O . L'analyse ne vérifie pas la présence de composés du type LiOR , mais nous croyons que le lithium réduit les solvants de la famille des glymes et forme ce type de composés qui joue un rôle dans la passivation et stabilisation de l'interface.

Dans le cas où le lithium est en contact avec le 3EGDME-LiTFSI, le film dense de Li_2CO_3 demeure, de plus le LiF qui provient de la réduction du sel est présent dans ce film. Il semble que le solvant en présence de LiTFSI ne solubilise pas le Li_2CO_3 natif et il y ajoute un composé

tel le LiF. Enfin, le film de Li_2CO_3 permettrait la migration des Li^+ dans la couche de passivation et aiderait à la stabilisation de l'interface.

Tableau 8. Valeur de la densité et du rapport Pilling-Bedworth pour différents composés (55).

Composé	Densité (g/cm^3)	Rapport Pilling-Bedworth
Li métallique	0,53	1,00
Li_2O	2,013	0,57
LiOH	1,46	1,24
LiF	2,638	0,746
Li_2CO_3	2,097	1,34
LiCH_3	0,769	2,170

Une remarque s'applique en ce qui concerne l'épaisseur des différents films à la surface du lithium. On tient à rappeler que l'on considère une érosion constante pour toutes les espèces. En comparant à la littérature, on considère que les épaisseurs relatives mentionnées ici sont cohérentes. On observe en général que la couche de passivation du lithium en contact seulement avec le solvant est plus épaisse que celle de l'échantillon de lithium standard. Par contre, la couche de passivation du lithium, en contact avec le solvant plus le sel, diminue en épaisseur par rapport à la couche de passivation du lithium standard. La couche de passivation du lithium en contact avec le 3EGDME-LiTFSI diminue en épaisseur de 35% par rapport à celle du lithium standard. La couche de passivation du système Li/S6-LiTFSI subit une diminution en épaisseur de 24% et celle du système Li/TESA-LiTFSI subit aussi une diminution de 33% par rapport à la couche de passivation du lithium standard. Il semble y avoir une dissolution et une transformation de la couche de passivation vers un état plus stable lorsque le lithium est en contact avec le solvant et le sel.

Nous avons obtenu par XPS, les épaisseurs des différents films qui composent la couche de passivation. Nous avons aussi déterminé les épaisseurs des différents films calculées à l'aide l'équation 4.2 et des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces résultats s'appliquent pour le lithium FOOTE 68 en contact avec un solvant et le LiTFSI. Les solvants sont toujours le 3EGDME, le solvant S6 et la TESA.

En comparant les épaisseurs obtenues par XPS avec celles obtenues par calcul (équation 4.2), on ne peut tirer aucune conclusion. Malheureusement, les épaisseurs obtenues par l'équation 4.2 sont beaucoup trop petites par rapport à celles obtenues par XPS. Les résultats par XPS des épaisseurs des films sont présentés au tableau 9 ainsi que les résistances des différents films tirées de l'analyse par impédance électrochimique. Quelques raisons peuvent expliquer l'énorme différence entre les épaisseurs obtenues par XPS et par l'impédance. Premièrement, dans l'équation 4.2, la constante diélectrique utilisée est la valeur rapportée par Aurbach. Cette valeur est une moyenne des constantes diélectriques de plusieurs composés. Cependant, il faudrait plutôt calculer la constante diélectrique d'un milieu qui est constitué de plusieurs composés à la fois. Il se peut que le fait d'avoir plusieurs composés pendant la mesure peut influencer la valeur par un effet de matrice, de plus le fait d'avoir différentes proportions de composés dans l'échantillon peut changer encore la valeur de ce rapport. Deuxièmement pour utiliser l'équation, il faut supposer que les surfaces sont parfaitement parallèles à la surface de l'échantillon et que le facteur de rugosité est égal à 1. Ceci ne reflète pas la réalité de la couche de passivation qui possède une certaine porosité et rugosité. On utilise l'aire géométrique dans l'équation 4.2 au lieu de l'aire réelle, car il est très difficile de déterminer l'aire réelle après la formation de la couche de passivation. Troisièmement l'équation ne peut tenir compte de l'épaisseur de la première couche car celle ci est trop poreuse. L'équation serait valable pour les films compacts et non rugueux. Finalement, le XPS analyse une surface de 4x4 mm pour un échantillon, cependant, si la surface comporte une fissure, un trou, un pli ou un pore très creux, le XPS ne va pas le voir et il va analyser tout ce qui se trouve autour de l'anomalie. Avec la spectroscopie d'impédance, on observe un autre comportement. Le courant prend toujours le chemin le plus court et les fréquences ne pénètrent pas tous de la même façon dans les pores.

Donc les valeurs de capacités obtenues par impédance peuvent présenter une certaine incertitude. Ceci peut expliquer en partie la différence entre les deux techniques. Nous croyons que la véritable raison serait due à notre système qui comporte trois différents angles de phase. Le fait que les angles de phase possèdent différentes valeurs complique le calcul de l'épaisseur, c'est pourquoi l'équation 4.2 ne s'applique pas à nos mesures. Malheureusement, la nouvelle équation demanderait beaucoup de temps à développer.

Tableau 9. Valeur des résistances interfaciales et des épaisseurs mesurées par XPS pour chaque film de la couche de passivation de différents systèmes.

Électrolyte	Résistance interfaciale après 50 heures à 25°C ($\Omega \text{ cm}^2$)	Épaisseur des différents films par XPS (Å)	Particularité de la nature de la couche de passivation
3EGDME-LiTFSI	film A ≈ 10	film 1 ≈ 50	Peu de LiF
	film B ≈ 40	film 2 ≈ 100	Le carbone provient de
	film C ≈ 10	film 3 > 1400	Li_2CO_3
S6-LiTFSI	film A ≈ 20	film 1 ≈ 100	LiF dans toute la
	film B ≈ 145	film 2 ≈ 120	couche
	film C ≈ 5	film 3 > 2100	Le carbone provient de Li_2CO_3
TESA-LiTFSI	film A ≈ 10	film 1 ≈ 50	Peu de LiF
	film B ≈ 430	film 2 ≈ 100	Le carbone provient de
	film C ≈ 20	film 3 > 1700	lien Li-C (carbure)

Néanmoins la composition et l'épaisseur des films déterminés par XPS nous permettent de réajuster des hypothèses et d'en confirmer d'autres issues des résultats d'impédance. On retrouve dans le tableau 9, les valeurs des résistances interfaciales associées aux différents films ainsi que les résultats obtenus par XPS.

Le système Li/S6-LiTFSI possède la couche de passivation la plus épaisse et une résistance interfaciale intermédiaire ($\sim 170 \Omega \text{ cm}^2$) entre les deux autres systèmes. On remarque que la couche de passivation comprend une quantité importante de LiF autant en surface qu'en profondeur. Par la présence et la formation du LiF, on peut affirmer que le sel se dégrade beaucoup plus que le solvant dans ce système. Dans l'électrolyte, Le solvant semble posséder une stabilité envers le lithium et le sel se réduit plus facilement. Dans ce système, le film 3 est le film le plus près du lithium métallique et le film 1 est celui le plus près de l'électrolyte. Le film 3 est le film le plus épais ($> 2100 \text{ \AA}$), car la différence de potentiels est grande et la sélectivité est faible près du lithium métallique. Parce que cette sélectivité est faible, le caractère amorphe est plutôt grand, cela explique en partie que ce film possède la résistance la plus faible des trois films qui composent la couche de passivation. De plus, les composés qui constituent ce film sont surtout le Li_2O et le LiF. Ces composés sont, d'après le rapport Pilling-Bedworth, non couvrant c'est-à-dire qu'ils permettent à l'électrolyte de s'infiltrer et de mouiller en partie le film, donc la migration serait plus facile dans ce film. Ceci ajoute à l'explication précédente et démontre la faible résistance de ce film malgré une grande épaisseur. Le film 2 est d'environ 120 \AA , malgré sa faible épaisseur, il est le plus résistif des trois films. Ce film est surtout composé de Li_2CO_3 et de LiOH (tous deux couvrants) et de LiF qui ne l'est pas. De plus, la diminution de la différence de potentiels augmente la sélectivité des composés, ce qui favorise le caractère cristallin du film, On combinant ces deux effets, cela explique la considérable augmentation de la résistance de ce film. Finalement, le film 1 possède une épaisseur d'environ 100 \AA et une faible résistance ($\sim 20 \Omega \text{ cm}^2$). Ce film est poreux et il est composé d'hydrocarbure adsorbé à la surface. La porosité et la faible épaisseur de ce film permet

facilement à l'électrolyte de s'introduire à l'intérieur de ce film, ce qui lui confère cette faible résistance. Nous émettons aussi l'hypothèse que la présence de composés du type LiROR peut expliquer la faible valeur de la résistance de la couche de passivation. Nous allons voir à la section 4.4 que la réduction du solvant S6 forme un composé du type LiROR. Ce composé peut se retrouver dans toute l'épaisseur de la couche ou dans un film en particulier et il améliorerait la conductivité, mais cela reste à vérifier.

Les analyses XPS démontrent que les produits de réactions des systèmes 3EGDME-LiTFSI et S6-LiTFSI semblent identiques. Les interfaces ont environ les mêmes épaisseurs pour chacun des films, cependant ils n'ont pas les mêmes quantités de composés par film. Par contre, en regardant les résistances interfaciales associées à chaque système, on remarque des grandes différences. La résistance interfaciale totale de la TESA-LiTFSI est environ 8 fois plus élevée que celle du système 3EGDME-LiTFSI. L'explication réside dans le fait que la nature de l'émission de carbone en fonction de l'épaisseur dans la couche de passivation n'est pas identique pour les deux systèmes. Les figures 75 et 76 présentent de façon comparative, de quels composés proviennent les émissions de carbone en fonction de la profondeur pour les deux systèmes. La couche de passivation du système Li/3EGDME-LiTFSI est plus riche en Li_2CO_3 alors que le système Li/TESA-LiTFSI contient plutôt un composé avec des liens Li-C sur une plus grande distance. Le carbonate est meilleur conducteur ionique que le carbure de lithium (49), c'est pourquoi la résistance du système Li/3EGDME-LiTFSI est beaucoup plus faible. La présence de carbure de lithium semble augmenter la résistance de la couche de passivation. Il est connu que le carbone lithié au dessus de LiC_6 est très résistif et devrait nuire à la conductivité ionique dans la couche de passivation (55).

Pour le système Li/3EGDME-LiTFSI, l'interface est d'une épaisseur de plus de 1550 Å. Le troisième film (le plus près du lithium métallique) est le plus épais (> 1400 Å) est aussi le moins résistif ($\sim 10 \Omega \text{ cm}^2$). La formation de ce film est due à une forte différence de potentiel qui confère une faible sélectivité (amorphe) et ce film possède des composés non couvrants tel le Li_2O et le LiF. Le deuxième film est le plus résistif des trois films et son épaisseur n'est

seulement que de 100 Å. Il est constitué de Li_2CO_3 , LiOH et d'un peu de LiF , ce qui est majoritairement des composés couvrants et bloquants l'accès à l'électrolyte. Le premier film à la surface est peu épais et pas résistif. Il est composé d'hydrocarbure adsorbé à la surface. Ce film semble poreux et l'électrolyte peut facilement s'introduire à l'intérieur, ce qui donne un film mouillé et peu résistif. De plus, l'hypothèse que la présence de composés du type LiOR explique la faible valeur de la résistance de la couche de passivation s'applique toujours. Nous allons voir à la section 4.4 que la réduction du solvant 3EGDME peut former des composés du type LiOR et $\text{LiR}'\text{OR}$. Ces composés peuvent se retrouver dans toute l'épaisseur de la couche ou dans un film en particulier et ils amélioreraient la conductivité.

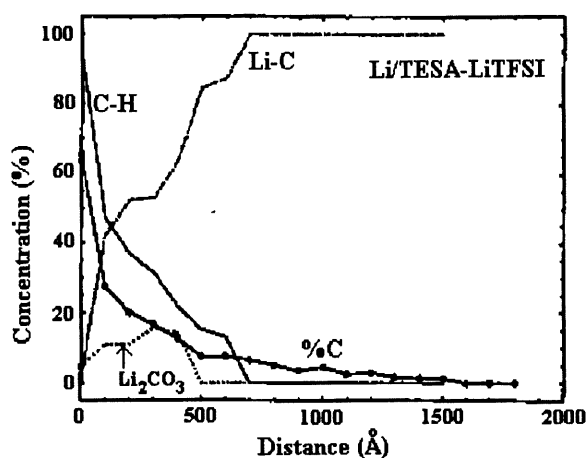


Figure 75. Variation des différents composés de carbone en fonction de la profondeur d'érosion pour le système Li/TESA-LiTFSI (55).

Pour le système Li/TESA-LiTFSI, le premier film n'est pas épais (~ 50 Å) et pas résistif ($10 \Omega \text{ cm}^2$). Il est poreux et composé d'hydrocarbure adsorbé à la surface. Le deuxième film est très résistif, c'est le plus résistif des trois films et le plus résistif des trois systèmes étudiés. Il est d'une épaisseur de seulement 100 Å. Il est surtout composé de Li_2CO_3 , LiOH et de LiCH_3 . Il contient très peu de LiF . Tous ces composés sont couvrants et empêchent l'accès rapide à l'électrolyte, surtout le LiCH_3 qui est le composé le plus couvrant des espèces répertoriées dans

le tableau 8. Le troisième film est le plus épais ($> 1700 \text{ \AA}$) mais il possède une résistance de seulement $20 \Omega \text{ cm}^2$. Il est un peu plus résistif que les autres films trouvés pour les autres systèmes à la même profondeur. Ce film est parsemé de LiCH_3 surtout au début du troisième film, ce qui augmente légèrement la résistance. Toutefois, la grande concentration en Li_2O de ce film, lui confère une certaine conductivité. Cette fois, les mécanismes de réduction de la TESA avait prédit la formation de composés du type LiR et c'est effectivement un composé que l'analyse XPS révèle. Ce composé augmente la résistance de la couche de passivation. Ce composé se retrouver dans toute l'épaisseur de la couche et il diminue la conductivité.

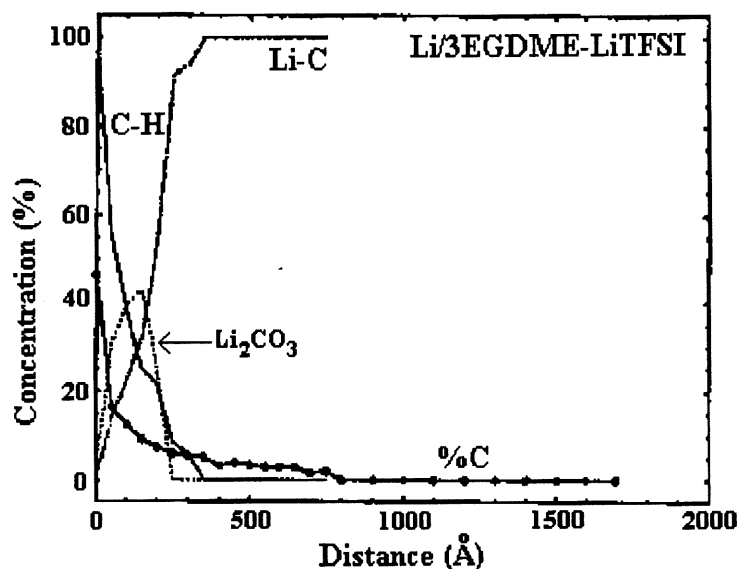


Figure 76. Variation des différents composés de carbone en fonction de la profondeur d'érosion pour le système Li/3EGDME-LiTFSI (55).

Dans cette section, il a été possible grâce aux analyses XPS à érosion ionique, de caractériser en détail et en profondeur la couche de passivation d'un échantillon de lithium en contact avec un électrolyte (solvant et sel). La connaissance de la nature chimique et l'épaisseur des différents films de la couche de passivation, nous aide à comprendre les propriétés électriques

des films (résistances). La technique d'impédance électrochimique et les analyses XPS sont des techniques complémentaires. La couche de passivation la moins résistive est celle du système Li/3EGDME-LiTFSI et cette stabilité et cette faible résistance seraient dues à une couche de Li_2CO_3 contenant du LiF qui protège le lithium contre la corrosion. De plus, la présence de composés du type LiOR augmenteraient la conductivité de la couche. Le système Li/TESA-LiTFSI possède la résistance la plus élevée et cela s'explique par le fait que la couche de passivation comporte du carbone qui provient non pas de Li_2CO_3 mais de lien Li-C, composé moins conducteur.

La description des films qui composent la couche de passivation est décrit comme suit : en général, le premier film (près de l'électrolyte) est peu résistif, pas épais et très poreux, il possède une grande capacité. Le deuxième film est beaucoup plus résistif, pas très épais et compact. Il possède une faible capacité. Il est constitué surtout de composés dit couvrant. Finalement, le troisième film est peu résistif, moins compact que le deuxième film et possède une grande épaisseur. Cependant cette épaisseur est relative, car on observe la présence de lithium métallique au travers des composés qui constituent le troisième film. Il est difficile de déterminer à partir de quelle concentration de lithium métallique, on considère la fin du troisième film et le début de la couche au sein du métal (bulk). C'est pour cela que l'on considère l'épaisseur du troisième film relative. Ce film possède une faible capacité et il est surtout constitué de composés non couvrants.

La nature des composés des films est en quelque sorte responsable de la résistivité des films et ceci nous a permis de poser cette hypothèse. La réduction des solvants forme des produits qui se retrouvent dans la couche de passivation et dépendamment du type de composés, celui ci améliore ou réduit la conductivité de la couche de passivation. Nous avons déterminé les mécanismes de réduction des solvants et cerné les produits formés. Pour le 3EGDME, les composés du type LiOR ou LiR'OR se retrouvent dans l'interface et améliorent la conductivité. Pour le solvant S6, on retrouve un composé du type LiROR qui améliore la conductivité de l'interface. Cependant pour la TESA, la réduction forme un composé du type LiR, ce produit

est très couvrant et réduit la conductivité de l'interface.

4.2.2 Lithium Li-HQ.

Contrairement au lithium FOOTE 68, le lithium Li-HQ n'est pas encore commercialisé. Le Li-HQ est un produit d'Hydro-Québec, il est fabriqué dans une chambre anhydre sous atmosphère d'air très sec. Nous décrivons ici brièvement certains résultats afin de démontrer l'effet de la nature de la surface de lithium sur les produits de réactions après contact avec les électrolytes étudiés.

L'analyse portera uniquement sur l'évaluation de la nature chimique des composés. Quatre solvants sont étudiés par XPS avec le Li-HQ, le 3EGDME, la TESA, le solvant S6 et S9 (deuxième génération des sulfamides). Le sel employé est toujours le LiTFSI. L'analyse par XPS comprend un échantillon de lithium standard n'ayant subi aucun traitement. Les échantillons de lithium furent en contact avec le solvant ou l'électrolyte pendant environ 50 heures. Parmi les solvants utilisés, la sulfamide de deuxième génération S9 n'a pas été étudiée avec le lithium FOOTE 68. Par contre, nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître la composition de la couche de passivation d'une sulfamide qui comporte un groupement méthoxyéthyle et trois éthyles, car une de nos hypothèses stipule que le fait d'avoir plus de groupements éthyles dans une sulfamide augmente la résistance de la couche de passivation.

De façon générale, la couche de passivation comporte trois films qui sont d'épaisseurs différentes. Les espèces qui constituent les films sont sensiblement les mêmes que celles observées avec les échantillons de lithium FOOTE 68. Pour les échantillons de lithium en contact avec seulement le solvant, on remarque que la couche de passivation est, en général, plus épaisse que la couche de passivation du lithium en contact avec le solvant et le sel, mais plus mince que celle de l'échantillon de lithium standard. Ce qui est différent de l'étude avec le lithium FOOTE 68, dont la couche de passivation du lithium en contact avec le solvant seul

était plus épaisse que celle du lithium standard. La couche de passivation d'un système avec solvant et sel est de façon générale, plus mince que celle du lithium standard. Elle est aussi plus mince que la couche de passivation des mêmes systèmes étudiés avec le lithium FOOTE 68. Enfin, la couche de passivation du lithium standard Li-HQ est plus épaisse que celle du lithium standard FOOTE 68.

Les résistances interfaciales des systèmes solvant-sel en contact avec le lithium Li-HQ ont été mesurées par la spectroscopie d'impédance électrochimique dans la première section du chapitre 4. Ces mesures de résistances interfaciales seront associées aux différents films qui composent l'interface. Nous verrons si le fait d'utiliser le lithium Li-HQ, qui possède une couche de passivation caractéristique à son procédé de fabrication, semble être plus réactif envers les électrolytes que le lithium FOOTE 68.

4.2.2.1 Composition en surface des échantillons.

Dans le tableau 10, nous rapportons le pourcentage de la concentration des divers éléments présents à la surface des 9 échantillons. Les valeurs en italique sont les concentrations des éléments à la surface des systèmes en contact avec le lithium FOOTE 68.

La concentration des éléments à la surface du lithium Li-HQ diffère de celle des mêmes systèmes en présence de lithium FOOTE 68. Le système Li/3EGDME-LiTFSI possède une forte quantité de fluor et des concentrations non négligeables de soufre, de sodium et d'azote. L'échantillon du système Li/TESA possède la plus forte concentration de lithium à la surface de tous les échantillons. Les concentrations des espèces dans les systèmes avec les solvants S6 et S9 avec et sans sel, sont respectivement assez semblables. La majeure partie des échantillons de lithium qui ont été en contact avec le solvant et le sel, ont une plus grande concentration de carbone et de fluor à la surface que les échantillons qui ont été en contact seulement avec le solvant.

Tableau 10. Pourcentage des éléments présents à la surface des différents échantillons avec le lithium Li-HQ (68). Les valeurs en italique représentent les concentrations pour échantillons avec le lithium FOOTE 68.

Échantillons	Éléments							
	Li	C	O	F	S	Na	N	Cl
Li standard	19,8	49,5	26,6	0,8	0,3	1,7	0,3	1,1
	<i>23,4</i>	<i>47,1</i>	<i>28,7</i>	<i>0,6</i>	---	---	---	<i>0,2</i>
Li/TESA	25,5	37,5	34,5	0,6	0,5	0,3	0,8	0,3
	<i>10,1</i>	<i>67,6</i>	<i>16,8</i>	<i>3,2</i>	<i>0,6</i>	<i>0,9</i>	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>
Li/TESA-LiTFSI	14,9	61,3	20,9	1,4	0,3	0,6	0,2	0,5
	<i>14,1</i>	<i>62,5</i>	<i>18,4</i>	<i>3,2</i>	<i>0,5</i>	<i>0,8</i>	<i>0,3</i>	<i>0,2</i>
Li/3EGDME	19,0	39,6	34,4	3,2	0,8	1,7	0,5	0,7
	<i>12,5</i>	<i>59,3</i>	<i>19,8</i>	<i>5,6</i>	<i>1,3</i>	<i>0,6</i>	<i>0,7</i>	<i>0,2</i>
Li/3EGDME-LiTFSI	9,1	36,3	25,2	18,2	5,7	2,2	3,5	---
	<i>17,2</i>	<i>44,1</i>	<i>28,7</i>	<i>6,0</i>	<i>1,6</i>	<i>1,3</i>	<i>1,0</i>	---
Li/S6	18,6	44,3	29,8	2,1	0,8	2,1	0,6	1,7
	<i>16,0</i>	<i>54,7</i>	<i>22,5</i>	<i>3,2</i>	<i>1,5</i>	<i>0,9</i>	<i>0,9</i>	<i>0,2</i>
Li/S6-LiTFSI	15,4	54,9	23,5	3,0	1,1	1,1	0,7	0,4
	<i>5,9</i>	<i>46,5</i>	<i>19,1</i>	<i>18,0</i>	<i>5,4</i>	<i>2,1</i>	<i>3,1</i>	---
Li/S9	16,2	52,7	24,5	2,0	0,4	2,6	0,5	1,2
Li/S9-LiTFSI	14,6	53,3	23,6	4,7	1,3	1,3	0,6	0,5

En inspectant les spectres d'émission des éléments, on remarque que les espèces chimiques à la surface sont assez semblables à celles mesurées avec les échantillons avec le lithium FOOTE 68. Représentant la plupart des échantillons, le spectre 1s d'émission de l'oxygène est dominé par une pic à environ 532,0 eV qui provient du composé LiOH et/ou Li₂CO₃. On retrouve le carbone à la surface sous la forme de lien C-(C,H) avec un pic d'émission à 284,8 eV, on retrouve aussi des pics d'émission de plus hautes énergies (entre 288,0 et 291,0 eV) qui

représentent le Li_2CO_3 . On détecte aussi une émission de faible intensité à 293,0 eV qui peut provenir de la présence d'un complexe CF_x ou CFO_x pour les systèmes solvant et sel, surtout pour le système 3EGDME-LiTFSI, car il possède la grande concentration de fluor à la surface.

Des spectres d'émission 1s du lithium, on retrouve un pic d'émission à 55,5 eV qui provient du composé LiOH et/ou Li_2CO_3 , ce qui concorde avec les spectres d'oxygène et de carbone. On retrouve aussi des spectres d'émission du fluor, le pic avec la plus haute intensité à 688,8 eV correspond à une liaison entre le fluor et un élément plus électronégatif que le lithium, possiblement le soufre (Li_2S). Le deuxième pic de faible intensité à 684,9 correspond à la présence du LiF .

4.2.2.2 Composition en profondeur des échantillons.

Trois films de composition différentes résultent des mesures de XPS. Pour le lithium Li-HQ, nous utiliserons une notation relative pour exprimer les épaisseurs. En fait, on attribue la valeur de X pour l'épaisseur de la couche de passivation de l'échantillon de lithium standard Li-HQ, par la suite on attribue un facteur multiplicatif à X pour exprimer la valeur de l'épaisseur des différents films de la couche de passivation de tous les autres échantillons. Ainsi, l'épaisseur sera toujours relative à l'épaisseur de la couche de passivation du lithium standard.

4.2.2.2.1 Lithium standard.

Pour la surface de lithium standard, il est possible, à l'aide des spectres d'émission, de schématiser la couche de passivation qui possède une épaisseur totale de X. Le troisième film (près du lithium métallique) a une épaisseur de 0,95X (le film le plus épais de la couche de passivation) et est composé principalement de Li_2O . La région où la valeur stœchiométrique de Li_2O est stable se situe entre 0,14X et 0,86X. Au début du troisième film, on note un pic

d'émission à 283,0 eV qui provient d'un lien Li-C qu'on peut retrouver dans le carbure ou le méthyllithium. Le deuxième film est composé de LiOH et/ou de Li_2CO_3 sur une épaisseur de 0,04X. Le premier film est composé d'hydrocarbure adsorbé et son épaisseur est de 0,01X, c'est le plus petit film de la couche de passivation. De plus, à une épaisseur d'environ X, on trouve que 14% de l'émission du lithium provient du lithium métallique (pic à 52,3 eV). On remarque que la couche de passivation est plus épaisse pour le lithium standard Li-HQ que pour celle du lithium FOOTE 68. La couche de passivation du lithium FOOTE 68 possédait déjà 34% d'émission de lithium métallique pour une épaisseur plus petite.

Les résultats de cette analyse XPS ont permis de cerner les variations de la réactivité de la surface du lithium Li-HQ en contact avec différents solvants ou différents solvants et sel. En général, les couches de passivation des systèmes où le lithium est en contact seulement avec le solvant sont plus épaisses que les couches dans lesquelles le lithium est en contact avec la combinaison du solvant et du sel. Cependant la couche de passivation du lithium standard est beaucoup plus épaisse que celles des systèmes Li/solvant et encore plus que les systèmes Li/solvant-LiTFSI. L'épaisseur de l'interface pour les différents systèmes en contact avec le lithium Li-HQ va comme suit : $\text{Li/solvant-LiTFSI} < \text{Li/solvant} < \text{Lithium standard}$, tandis que la tendance en épaisseur pour les systèmes en contact avec le FOOTE 68 est la suivante : $\text{Li/solvant-LiTFSI} < \text{Lithium standard} < \text{Li/solvant}$. On pense qu'une certaine contamination est survenue seulement pour la surface de lithium standard Li-HQ probablement lors de l'entreposage en boîte à gants, ce qui expliquerait cette grande épaisseur de la couche de passivation pour le lithium standard.

La couche de passivation du lithium standard est considérablement modifiée lors de l'exposition aux différents solvants ou à la combinaison solvant-LiTFSI. L'épaisseur de la couche de passivation pour les systèmes en contact avec seulement le solvant vont comme suit : $\text{Li/S9} < \text{Li/S6} < \text{Li/TESA} < \text{Li/3EGDME}$. Les épaisseurs des couches de passivation pour les surfaces en contact avec la combinaison de solvant et sel, vont dans le même ordre mais elles sont plus

mince. On remarque que les couches de passivation des systèmes en contact avec le lithium Li-HQ sont en générales de 2 à 3 fois plus minces que celles avec le lithium FOOTE 68.

L'épaisseur de l'interface ne semble pas avoir un impact majeur sur la valeur de la résistance interfaciale mesurée par impédance électrochimique. Au tableau 11, on rapporte les valeurs des résistances de chaque films qui sont associées aux épaisseurs et compositions obtenues par XPS. On remarque que les valeurs des résistances interfaciales associées aux films de la couche de passivation des systèmes ne diffèrent pas énormément de celles obtenues avec le lithium FOOTE 68, qui avait des couches de passivation plus épaisses.

Une observation qui marque la différence entre les deux lithium est que la résistance interfaciale des systèmes se stabilisent après 24 ou 48 heures pour le lithium FOOTE 68, tandis que pour les systèmes qui emploient le lithium Li-HQ, la résistance ne se stabilise pas aussi rapidement. Après plus de 100 heures les systèmes évoluent toujours, soit la résistance augmente ou soit elle diminue avec le temps pour finalement se chiffrer à une valeur qui ressemble à celle obtenue avec le lithium FOOTE 68.

Le système Li/S6-LiTFSI possède l'une des couches de passivation les plus mince des échantillons solvant-sel. Malgré la minceur de l'interface, la résistance se chiffre à $160 \Omega \text{ cm}^2$. Le deuxième film composé surtout de Li_2CO_3 , de LiOH (matériaux très couvrant) et d'un peu de LiF est le film le plus résistif de l'interface. C'est la composition chimique du deuxième film qui influence pratiquement toute la valeur de la résistance interfaciale totale.

Dans le système Li/S9-LiTFSI, la couche de passivation possède la plus petite épaisseur de tout les échantillons analysés, cependant elle comporte une des résistances les plus élevée de tous les systèmes ($240 \Omega \text{ cm}^2$). Encore une fois, c'est la composition chimique du deuxième film qui est responsable de la valeur élevée de la résistance interfaciale totale.

Tableau 11. Valeur des résistances interfaciales et des épaisseurs relatives mesurées par XPS pour chaque film de la couche de passivation de différents systèmes.

Électrolyte	Résistance interfaciale après 50 heures à 25°C ($\Omega \text{ cm}^2$)	Épaisseur (relative à la couche de passivation du lithium standard) des différents films	Particularité de la nature de la couche de passivation
3EGDME-LiTFSI	film A ≈ 10	film 1 $\approx 0,02X$	Contient plus de LiF. Le carbone sous forme de Li_2CO_3
	film B ≈ 85	film 2 $\approx 0,02X$	
	film C ≈ 5	film 3 $\approx 0,19X$	
S9-LiTFSI	film A ≈ 10	film 1 $\approx 0,01X$	Couche mince de contaminant. Carbone sous forme de Li_2CO_3
	film B ≈ 200	film 2 $\approx 0,01X$	
	film C ≈ 30	film 3 $\approx 0,07X$	
S6-LiTFSI	film A ≈ 25	film 1 $\approx 0,01X$	Couche mince de contaminant. Carbone sous forme de Li_2CO_3
	film B ≈ 130	film 2 $\approx 0,01X$	
	film C ≈ 5	film 3 $\approx 0,10X$	
TESA-LiTFSI	film A ≈ 1	film 1 $\approx 0,01X$	Peu de LiF et plus de carbone. Le carbone provient de Li_2CO_3
	film B ≈ 80	film 2 $\approx 0,04X$	
	film C ≈ 140	film 3 $\approx 0,14X$	

En comparant le système Li/TESA-LiTFSI et le système Li/S9-LiTFSI, on remarque que la couche de passivation avec la TESA-LiTFSI est deux fois épaisse que celle avec le solvant S9-LiTFSI, mais les résistances des deux systèmes sont pratiquement identiques. La composition chimique de la couche de passivation du système TESA-LiTFSI est la cause direct de cette différence. Le troisième film du système Li/TESA-LiTFSI est le plus épais et aussi le plus résistif ($\sim 140 \Omega \text{ cm}^2$). Il est composé de Li_2O et de produit très couvrant tel le carbure. Le deuxième film est aussi assez résistif ($\sim 80 \Omega \text{ cm}^2$) et son épaisseur est petite. Il est constitué de Li_2CO_3 , LiOH et d'un peu de LiF , ce qui est majoritairement des composés couvrant et bloquant l'accès à l'électrolyte. Dans le système Li/3EGDME-LiTFSI, on retrouve la couche de passivation la plus épaisse de tous les systèmes solvant-sel, cependant la résistance de cette couche est la plus faible de tous. On remarque la présence de LiF à la surface et à l'intérieur de l'interface, ce composé non couvrant aide à diminuer la résistance interfaciale.

D'après ces analyses, le 3EGDME est le solvant le plus stable envers le lithium Li-HQ. La présence de LiF tout au long de la couche de passivation semble permettre un mouillage plus en profondeur, ce qui aide à la conductivité, malgré la grande épaisseur. De plus, la présence de composés du type LiOR obtenue par la réduction du solvant pourrait améliorer la conductivité de l'interface.

Il y a quelques différences entre les résultats obtenus avec le lithium Li-HQ et le lithium FOOTE 68. Pour une surface de lithium en contact avec un électrolyte, la couche de passivation la plus épaisse provient du système Li-HQ/3EGDME-LiTFSI, contrairement au système Li FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI qui possédait la couche de passivation la moins épaisse. On remarque la forte présence de LiF dans l'échantillon avec le lithium Li-HQ. Le système qui possède la couche de passivation la plus mince est le système Li/S9-LiTFSI, mais sa résistance est assez élevée. La faible valeur de résistance interfaciale du système Li/3EGDME-LiTFSI pourrait résulter de la formation d'une couche compacte et couvrante de Li_2CO_3 qui emprisonne du LiF . Cette observation semble indiquer qu'une faible valeur de résistance interfaciale serait reliée à la présence de LiF à l'intérieur de la couche de passivation

et non directement à l'épaisseur de la couche. La réduction du LiTFSI produit le LiF qui aide à stabiliser la couche de passivation. La présence de LiF dans la couche de passivation semble indiquer que la couche de passivation est en partie mouillée par le solvant, ce qui augmente la conductivité malgré l'épaisseur de la couche. De plus, la présence de composés du type LiOR dans l'interface semble diminuer la résistance. On remarque que pour des systèmes qui comporte la TESA ou le solvant S9, la réduction du solvant forme des composés du type LiR qui sont très résistifs.

4.3 Résultats par MEB et analyse élémentaire par rayons X.

Le microscope électronique à balayage est une technique moderne de caractérisation des matériaux qui permet de faire de forts grossissements avec de fortes profondeurs de champs des surfaces des échantillons. Les informations obtenues avec le MEB sont qualitatives. Le MEB permet d'observer la surface de l'échantillon à l'échelle microscopique et ainsi on peut visualiser l'état de la surface, ce qui permet de voir la porosité, la rugosité, le relief et les défauts localisés de la surface. On peut aussi voir le contraste des différentes phases de composés à la surface. Plusieurs études utilisent le MEB pour visualiser la surface de l'échantillon et déterminer la morphologie de celle-ci (47, 50, 56, 65). Avec l'équipement adéquat, il permet aussi de réaliser des analyses élémentaires par rayons X de la surface de l'échantillon. L'analyse élémentaire fournit des informations concernant la composition de la surface de l'échantillon à un niveau microscopique. Les rayonnements X caractéristiques d'un atome sont indépendants de son état chimique. Cette analyse nous renseigne de la présence des éléments mais non pas de leurs états d'oxydation.

Nous avons dû construire un porte échantillon pour transporter les échantillons de la boîte à gants jusqu'au MEB. La problématique est que les échantillons ne doivent aucunement être en contact avec l'air, sinon l'interface se trouve altérée. Nous avons construit un porte échantillon qui possède un couvercle et dont l'intérieur est hermétique et isolé de l'atmosphère extérieure.

De plus, ce porte échantillon a dû être adapté à la fixation du MEB pour permettre l'analyse (voir chapitre 2).

4.3.1 Lithium standard Li-HQ.

À la figure 77, nous visualisons la surface du lithium Li-HQ tel que reçu dans le paquet, sans contact avec un solvant et un sel. On peut voir que la surface du lithium standard semble être plane et peu poreuse. Le profil de la ligne de balayage sur l'échantillon démontre effectivement une surface peu profilée et ce même en jouant avec le contraste.

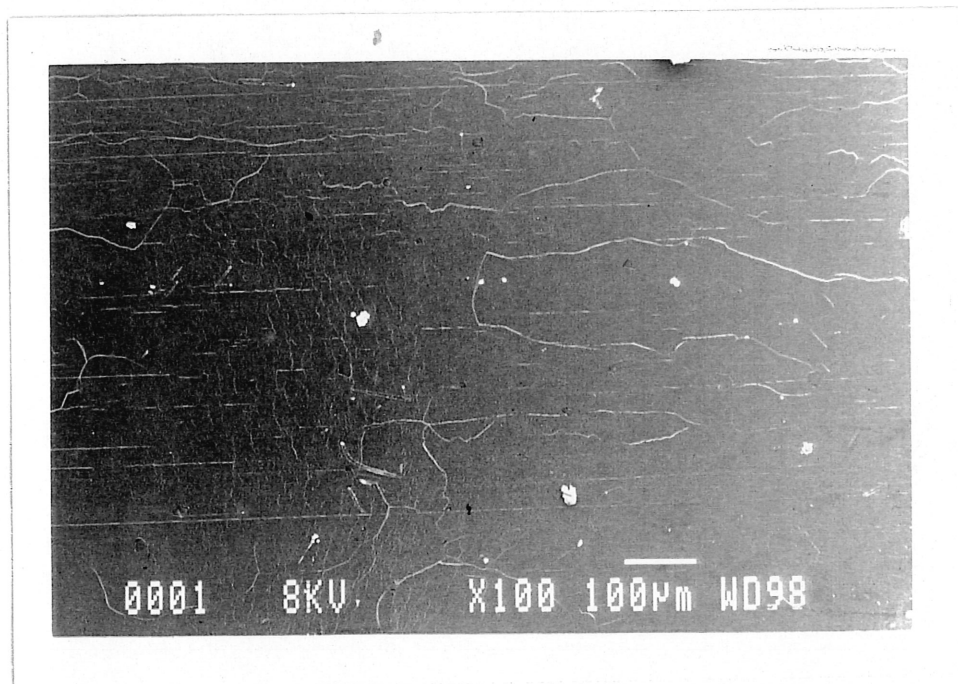


Figure 77. Image d'un échantillon de lithium standard Li-HQ obtenu par MEB : grossissement de 100X, à 8 kV et une distance de travail de 98 mm.

La figure 77, nous donne une idée de la surface à l'échelle macroscopique. On a effectué un grossissement de 100X pour voir l'ensemble de l'échantillon. À ce grossissement, on aperçoit

des régions plates (en gris) mais on aperçoit aussi des fissures et des plis (en blanc) dans la surface, communément appelé joints de grain. Les plis et fissures sont presque parallèles entre elles. Ce sont des défauts survenus pendant la déposition et le laminage du lithium sur le support de nickel et quelques défauts proviennent sûrement de la manipulation du lithium (métal très malléable). L'analyse élémentaire du lithium standard est représentée à la figure 78. Cette analyse est obtenue à une distance de travail 48 mm, 8 kV et un grossissement de 800X. Cette technique ne peut détecter les éléments qui se retrouvent en dessous du béryllium, ainsi on ne peut pas détecter le lithium.

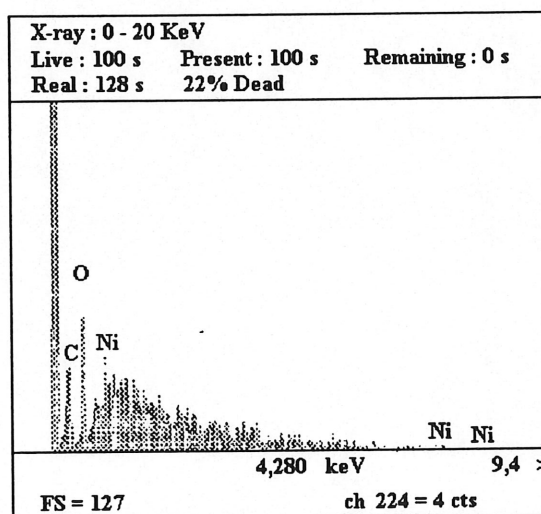


Figure 78. Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium standard Li-HQ : grossissement de 800X, à 8 kV et une distance de travail de 48 mm.

Le premier pic à environ 0,413 keV est associé au béryllium. Le deuxième pic à environ 0,620 keV est associé au carbone. Le troisième pic à environ 0,878 keV, note la présence d'oxygène et finalement au travers du bruit de fond, on retrouve un quatrième pic vers 1,085 keV qui est attribué au nickel (support du lithium métallique). En comparant les résultats du XPS avec ceux de l'analyse élémentaire, on remarque que les deux éléments les plus abondants pour les deux techniques sont le carbone et l'oxygène. Les deux techniques se complètent et confirment les mêmes résultats. La surface de l'échantillon est composée d'une mince couche d'hydrocarbure

adsorbé suivit d'une mince couche composée de Li_2CO_3 et d'un peu de LiOH . Le pic de carbone provient de la contribution des hydrocarbures et du Li_2CO_3 . La preuve de cette affirmation est que si le carbone provenait seulement des hydrocarbures, il n'y aurait pas de pic d'oxygène et si le pic de carbone provenait seulement du Li_2CO_3 , le pic d'oxygène devrait être 3 fois (3 oxygènes pour un carbone) plus intense que celui du carbone. Les pics n'ont pas été recalculés en tenant compte de la sensibilité des pics (comparaison avec un standard).

4.3.2 Le système Li/3EGDME.

Le lithium Li-HQ a séjourné dans le 3EGDME pendant 50 heures pour être ensuite mis sous vide pendant 18 heures. À la figure 79, à faible grossissement (100X), l'échantillon semble aussi lisse que le lithium standard.

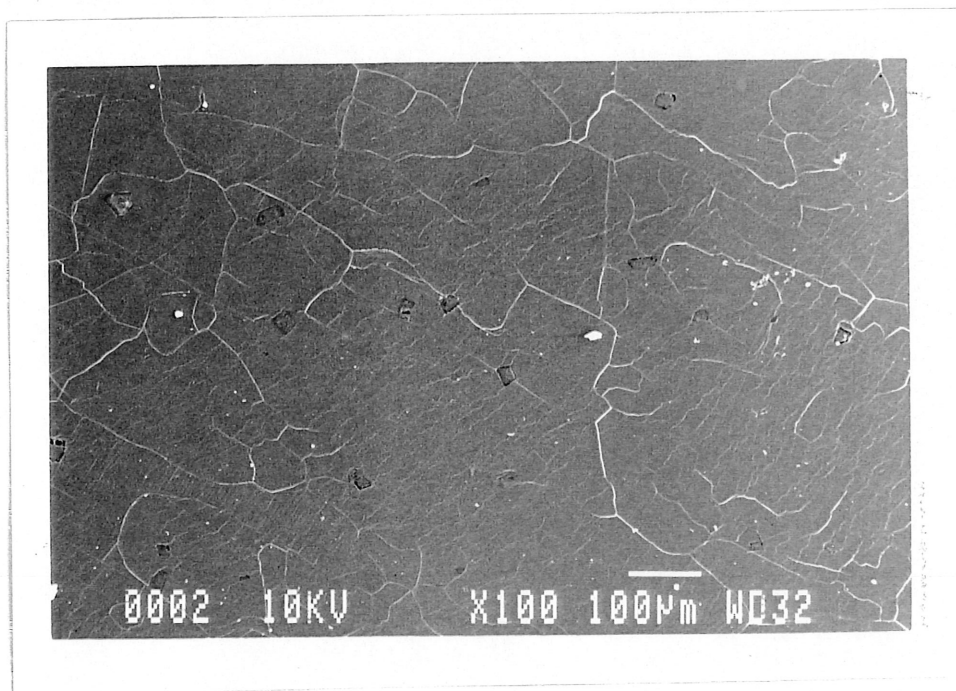


Figure 79. Image d'un échantillon de lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME pendant environ 50 heures obtenu par MEB : grossissement de 100X, à 10 kV et une distance de travail de 32 mm.

L'analyse élémentaire du lithium en contact avec le 3EGDME est représentée à la figure 80. Le premier pic à environ 0,422 keV est associé au béryllium. Le deuxième pic à environ 0,633 keV est associé au carbone. Le troisième pic vers 0,897 keV note la présence d'oxygène. On remarque que le pic de carbone est maintenant légèrement plus grand que celui de l'oxygène. Par XPS, on notait une concentration de carbone légèrement plus importante que celle de l'oxygène (voir tableau 10). Les deux analyses confirment les mêmes résultats. On peut conclure que la surface de l'échantillon de lithium en contact avec le 3EGDME est composée d'une mince couche d'hydrocarbure, suivit d'une couche de Li_2CO_3 . De plus, l'interface comprend la présence de composés du type LiOR. Le rapport entre le carbone et l'oxygène est le même. On peut donc penser que le solvant s'est décomposé en dérivé de type LiR, LiR'OR et LiOR. Malgré l'influence du carbonate, qui augmente surtout le rapport d'oxygène, ces composés ont un ratio de carbone plus élevé que celui d'oxygène. Finalement, l'apport du Li_2CO_3 et des composés du type LiOR font en sorte que les pics de carbone et d'oxygène sont presque équivalents.

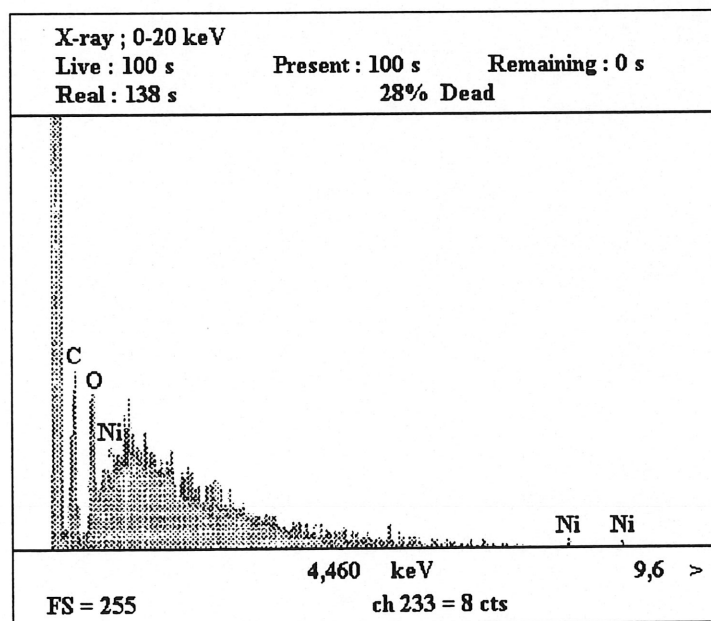


Figure 80. Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME pendant environ 50 heures : grossissement de 800X, à 8 kV et une distance de travail de 48 mm.

4.3.3 Le système Li/3EGDME-LiTFSI.

Le prochain échantillon est un morceau de lithium Li-HQ qui a été en contact avec le 3EGDME-LiTFSI pendant un temps de 50 heures. À un grossissement de l'ordre de 100X, la surface ressemble aux autres échantillons déjà étudiés à ce grossissement c'est-à-dire une surface plane et peu poreuse, mais elle comporte des défauts localisés.

À la figure 81, nous avons le spectre de l'analyse élémentaire de la surface de lithium LI-HQ en contact avec le 3EGDME-LiTFSI. Nous pouvons remarquer que ce spectre comporte plus de pics par la présence du LiTFSI que dans les autres échantillons sans sel déjà analysés. Le premier pic à 0,166 keV est attribué au béryllium. Le deuxième pic à 0,277 keV n'est pas identifié, mais il peut s'agir de l'azote qui normalement devrait avoir un pic d'émission moins énergétique que celui du carbone. Ce pic d'azote provient de la dégradation du sel LiTFSI.

Le troisième pic à 0.444 keV est attribué au carbone, le quatrième pic à 0,666 keV est associé à l'oxygène, le cinquième pic est représenté par le fluor (à 0,832 keV) et finalement le sixième pic à 2,331 keV est attribué au soufre. Les pics de carbone et d'oxygène sont de même intensité, on peut penser les mêmes conclusions tirées du système lithium en contact avec seulement le solvant 3EGDME c'est-à-dire que la surface est formée d'une mince couche d'hydrocarbure suivit d'une couche de Li_2CO_3 et l'on retrouve la présence de composés du type ROLi dans ces deux couches. Donc, on additionnant les contributions de carbone et d'oxygène provenant de sources différentes, on observe que les pics de carbone et d'oxygène sont égaux.

Ce qui retient le plus notre attention, ce sont les nouveaux pics d'azote, de fluor et de soufre. La présence dans l'échantillon de LiTFSI (sel construit d'éléments tel le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, le fluor, l'azote et le soufre) explique la présence des nouveaux pics. Le sel peut être emprisonné dans les couches de surface ou la réduction du sel produit des composés (tel le LiF) qui font partie intégrante du film.

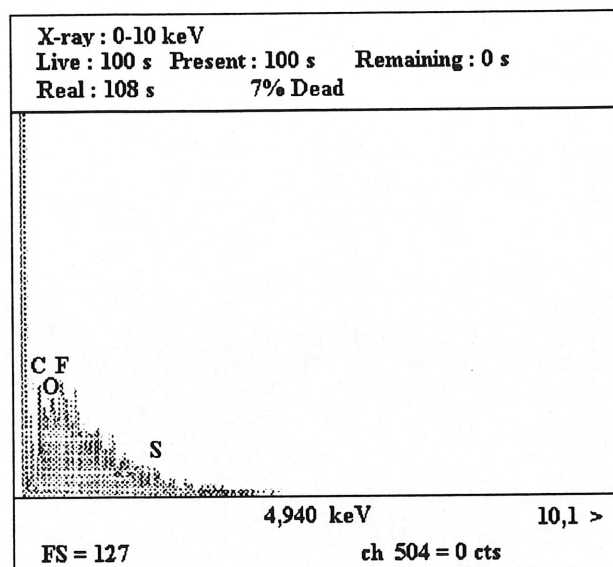


Figure 81. Spectre de l'analyse élémentaire par rayons X du lithium Li-HQ en contact avec le 3EGDME-LiTFSI pendant environ 50 heures : grossissement de 100X, à 10 kV et une distance de travail de 47 mm.

L'analyse par XPS avait effectivement détecté la plus forte concentration de fluor, de soufre et d'azote dans cet échantillon (voir tableau 10). Les concentrations de carbone et d'oxygène n'étaient pas tellement différentes. Les résultats du XPS et ceux de l'analyse élémentaire par rayons X concordent ensemble. La surface de cet échantillon est composée d'un film d'hydrocarbure et de composés de type LiOR (présence de sel ou d'un produit de réduction du sel emprisonné dans ce film) suivi d'un film de Li_2CO_3 et de LiF.

4.3.4 Le système Li/TESA.

La figure 82 (grossissement de 75X), représente l'échantillon de lithium Li-HQ qui a séjourné dans la TESA pendant plusieurs heures (> 100 heures). On peut voir que la surface du lithium qui été en contact avec la TESA semble être plane et un peu plus poreuse et rugueuse. On aperçoit des régions plates (en gris) mais on aperçoit aussi plein de fissures et de plis (en blanc)

à la surface (joints de grain). Le nombre de fissures a augmenté par rapport aux autres échantillons et de plus, elles semblent beaucoup plus ramifiées entre elles. On peut remarquer le sens du laminage en arrière plan partant du coin gauche en haut et allant vers le coin droit en bas (oblique). Les grandes fissures blanches sont orientées dans la même direction que le laminage, par contre les petits plis, les petites fissures et les petites ramifications sont plus courts et perpendiculaires au sens du laminage. On peut aussi remarquer que tout au long d'une fissure plusieurs petits segments qui s'y rattachent. La réaction entre le lithium et la TESA semble être assez intense le long des fissures, ce qui rend la surface plus poreuse et rugueuse. Il y a quelques défauts localisés de couleur plus foncée. L'analyse élémentaire par rayons X n'a pas été effectuée sur cet échantillon, mais on suppose que le pic de carbone aurait été plus intense que celui de l'oxygène, par la présence de composés du type LiR provenant de la réduction de la TESA.

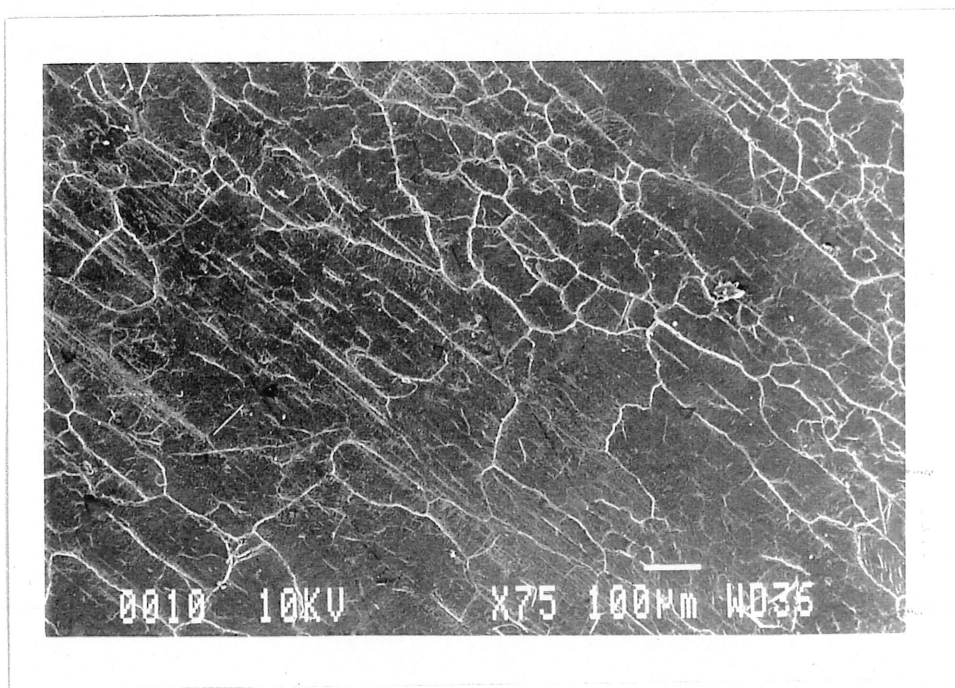


Figure 82. Image d'un échantillon de lithium Li-HQ en contact avec le solvant TESA pendant environ 100 heures obtenu par MEB : grossissement de 75X, à 10 kV et une distance de travail de 36 mm.

4.4 Mécanismes de dégradation des solvants et des sels.

Jusqu'ici nous avons identifié les produits de réaction entre le lithium et le solvant seul ou en présence de LiTFSI. Ces produits se retrouvent dans la couche de passivation. Cette couche doit permettre le passage des ions lithium et elle doit être conductrice. Les mécanismes de formation sont essentiels pour cerner les solvants et les sels qui sont susceptibles de donner une couche de passivation caractéristique. À circuit ouvert, la réduction des molécules de solvants, de sels et des contaminants se fait par le lithium métallique. Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer les mécanismes de dégradation de plusieurs systèmes composés de sels et de solvants (42, 47-50, 56). À l'aide des résultats obtenus par des techniques tel le XPS, FTIR, AES, MEB et l'impédance électrochimique, il est plus facile de déterminer les mécanismes, aussi, il est plus facile d'appuyer un mécanisme avec différents résultats provenant de plusieurs techniques.

La plupart des réactions qui impliquent des solvants avec du lithium métallique, passent par des mécanismes radicalaires. La chimie radicalaire est très complexe. L'établissement d'un mécanisme d'une réaction électrochimique passe par des intermédiaires réactionnels. Ces intermédiaires peuvent se former directement à l'électrode lors de transferts électroniques (étapes électrochimiques notées E) ou résulter de réactions chimiques (étapes chimiques notées C) qui précèdent ou suivent les étapes purement électrochimiques. Compte tenu des propriétés chimiques des espèces intermédiaires formées pendant la réaction, le nombre et la nature des différentes étapes dépendent des conditions expérimentales (nature du milieu et de l'électrode). Habituellement, le milieu dans lequel on étudie les électrodes de lithium métallique est un milieu aprotique et le plus sec possible. La dernière condition est difficile à satisfaire, car il y a toujours une faible concentration d'eau dans les solvants qui ne peut être enlevée par distillation parce qu'il se forme un azéotrope. Une trace d'humidité peut aussi provenir du sel de lithium. Toutefois, nous considérons notre milieu aprotique, même s'il renferme quelques protons

provenant de l'eau. De plus, le milieu renferme beaucoup d'électrophiles qui sont les ions Li^+ . Ceux-ci participent activement aux réactions électrochimiques.

Les mécanismes les plus probables dans ce milieu sont les mécanismes de type $\text{EC}_\text{E}\text{E}$ et $\text{EC}_\text{H}\text{E}$. La notation C_E veut dire que l'étape chimique implique l'addition d'électrophiles Li^+ . La notation C_H veut dire que l'étape chimique implique l'addition de protons provenant de l'eau. La réduction de la molécule débute par la fixation d'un électron qui provient du lithium métallique suivit le plus souvent de l'addition Li^+ ou de H^+ . Par la suite le même processus se répète jusqu'à l'obtention d'un composé non réductible. Il existe un autre type de mécanisme qui peut intervenir dans le milieu aprotique. Ce mécanisme est la dimérisation et il consiste à unir deux radicaux libres. La réaction fait intervenir seulement l'ajout d'électrons à la molécule. La réaction par ce mécanisme se trouve en compétition avec celle du principal mécanisme.

À la figure 83, nous avons un bref résumé de quelques réactions de réduction de solvants fréquemment utilisés (42, 47-50, 56). Les mécanismes de réduction sont de type $\text{EC}_\text{E}\text{E}$. Présentement, les solvants qui sont les plus utilisés dans le monde entier pour les piles au lithium sont surtout des alkyles carbonate et des éthers. Les produits de réactions peuvent être gazeux, solides ou solubles. La réduction des solvants forme très souvent des composés simples qui sont principalement constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les composés les plus souvent présents sont, le Li_2O , le Li_2CO_3 , le LiOR , le LiR , le LiF , etc. Ces composés sont stables.

Les sels de lithium peuvent aussi subir une réduction face au lithium métallique. À la figure 84, on résume quelques réactions de réduction de sels de lithium commerciaux (42, 47-50, 56). Les mécanismes de réduction sont aussi de types $\text{EC}_\text{E}\text{E}$. Présentement, les sels de lithium qui sont les plus utilisés dans le monde entier sont le LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 et LiAsF_6 . La plupart du temps, les produits de réactions précipitent dans l'interface pour former les composés dans les différents films de passivation. Les produits de réductions sont surtout le LiF pour les sels LiBF_4 , LiPF_6 et LiAsF_6 et d'autres précipités des sels transformés. Les produits de réduction du

LiClO_4 comprennent plutôt du Li_2O et du LiCl et des composés de types LiClO_x . Depuis quelques années, la recherche a développé des nouveaux sels de lithium pour le domaine des piles au lithium. Ces sels sont le $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ et le LiSO_3CF_3 . Leurs produits de réductions sont surtout le LiF , Li_2O et le Li_2S , cependant ils forment aussi d'autres composés sulfurés et fluorés.

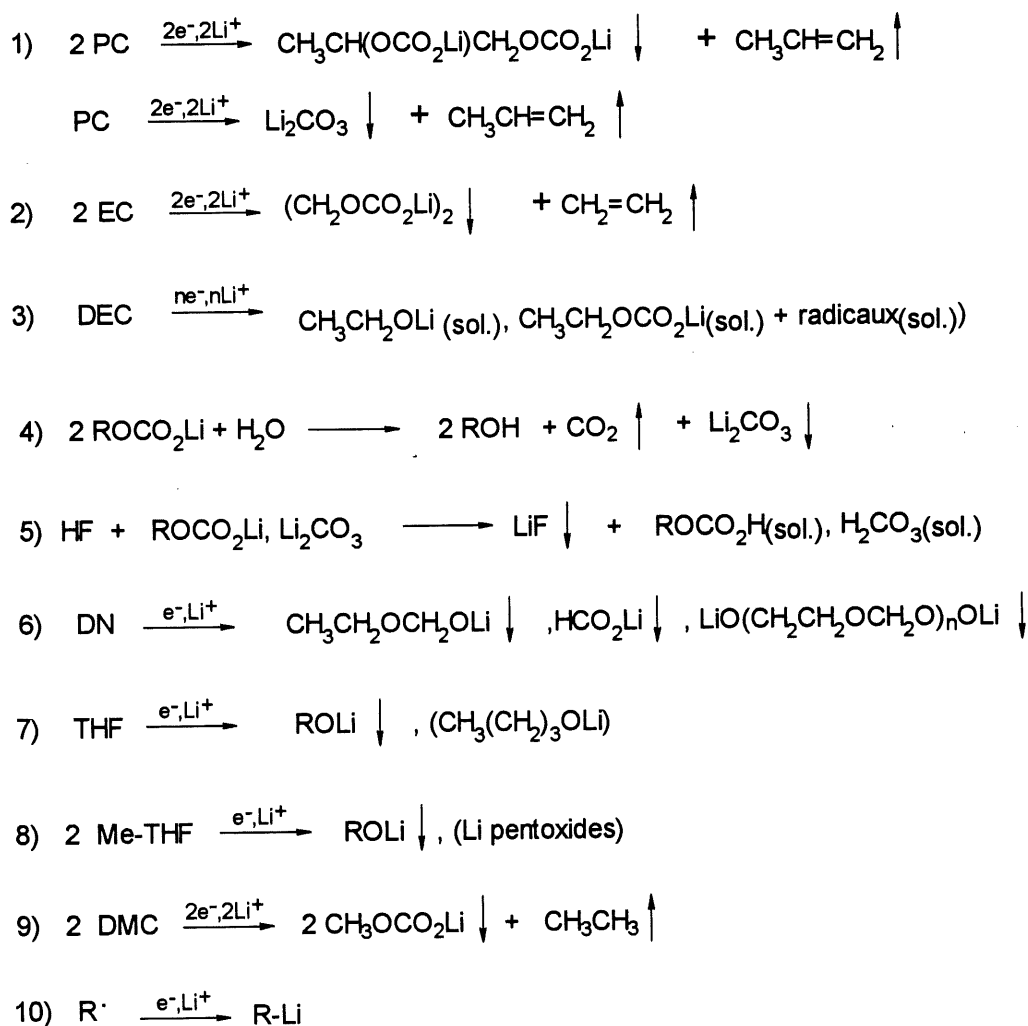


Figure 83. Liste des réactions de réduction de plusieurs solvants en présence de lithium métallique (voir annexe A pour la nomenclature des solvants).

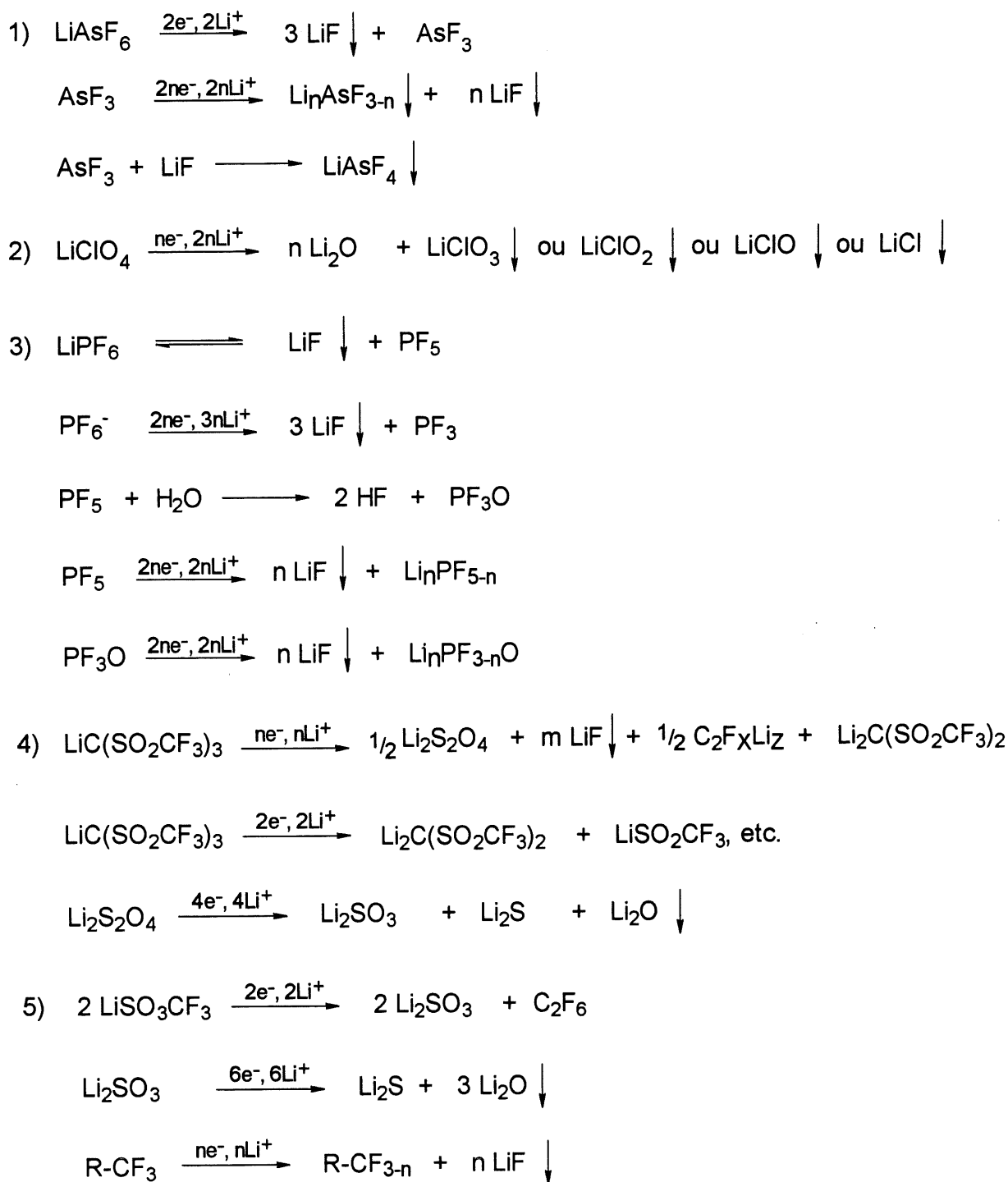


Figure 84. Liste des réactions de réduction de plusieurs sels de lithium en présence de lithium métallique.

On présente à la figure 85 (réactions 1, 2, 3), les réactions de réductions des contaminants atmosphériques en présence de lithium métallique. Les mécanismes de réduction sont de types EC_E . On remarque les produits formés sont étroitement liés aux réactifs. On présente à la figure 85 (réactions 4, 5, 6, 7), les réactions chimiques entre les contaminants atmosphériques (H_2O et CO_2) et les espèces Li_2O et $LiOH$, espèces qu'on retrouve dans la couche de passivation du lithium standard. En contact avec l'eau, ces espèces forment l'hydroxyde de lithium ou l'hydroxyde de lithium monohydraté. En présence de CO_2 , ces espèces forment des carbonates de lithium. Lors du procédé de fabrication du lithium en chambre anhydre, le lithium métallique est en contact avec le CO_2 , l'oxygène et un peu d'humidité présente dans la pièce, car le taux d'humidité ne peut être complètement nul. Ce sont ces réactions qui forment la couche de passivation du lithium standard.

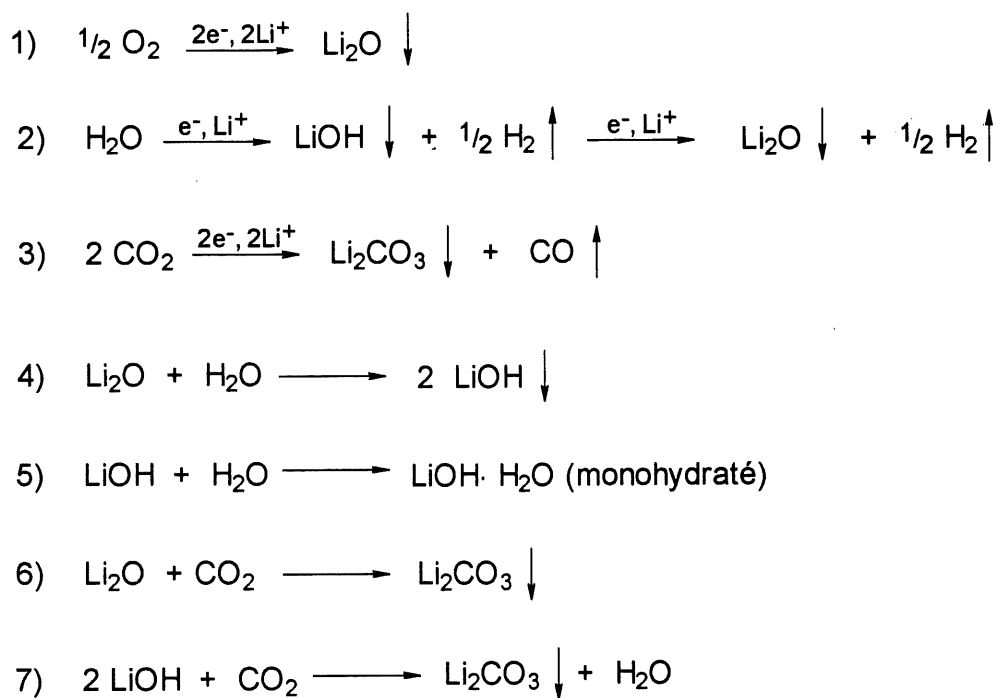


Figure 85. Liste des réactions de réductions de plusieurs contaminants atmosphériques en présence de lithium métallique (réactions 1, 2, 3). Liste de réactions chimiques entre les contaminants atmosphériques et les espèces de la couche de passivation du lithium standard (réactions 4, 5, 6, 7).

4.4.1 Mécanismes de réduction du sel de lithium LiTFSI en présence de lithium métallique.

Le choix d'un sel de lithium pour une pile rechargeable est basé sur plusieurs caractéristiques. Parmi les nombreux sels de lithium existants, le bis(trifluorométhanesulfone) imidure de lithium (LiTFSI) largement utilisé aujourd'hui, a marqué un intérêt considérable dans le domaine des piles. Ce sel offre une plus grande conductivité que le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) et il est passablement stable et sécuritaire. La réduction complète du LiTFSI est schématisée dans les figures 86 à 89. Cette réduction passe par un mécanisme de type EC_E . À la figure 86, on peut voir que le LiTFSI subit deux étapes successives d'ajout d'électrons et d'électrophiles Li^+ . Cette première étape décompose le LiTFSI en deux produits, le LiSO_2CF_3 et le $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$. C'est la première partie du mécanisme.

La deuxième partie du mécanisme de réduction du LiTFSI est représentée à la figure 87. On peut remarquer que le produit de réduction $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ peut se réduire encore par le mécanisme de types EC_E . Deux molécules de $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ subissent chacune l'ajout d'un électron et d'un ion Li^+ . Cette étape forme deux molécules de trilithium d'azote et deux radicaux de SO_2CF_3 . Ces deux radicaux vont s'unir par dimérisation pour former un produit qui va continuer de se faire réduire. Après deux étapes (électron suivi d'ajouts de Li^+), ce produit se fragmente en une molécule de $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et deux radicaux de CF_3 . Ces deux radicaux vont s'unir par dimérisation pour former le composé C_2F_6 .

À la figure 88, nous avons la troisième partie du mécanisme de réduction du LiTFSI. Le composé C_2F_6 peut se réduire plusieurs fois. Dans cette figure, nous n'avons qu'illustré que quatre étapes successives d'ajouts d'électrons et d'ajouts d'ions Li^+ . Le composé $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4$ peut se réduire encore. La réaction globale est $\text{C}_2\text{F}_6 + 2n \text{e}^- + 2n \text{Li}^+ \Rightarrow n \text{LiF} + \text{C}_2\text{F}_{6-n}\text{Li}_n$.

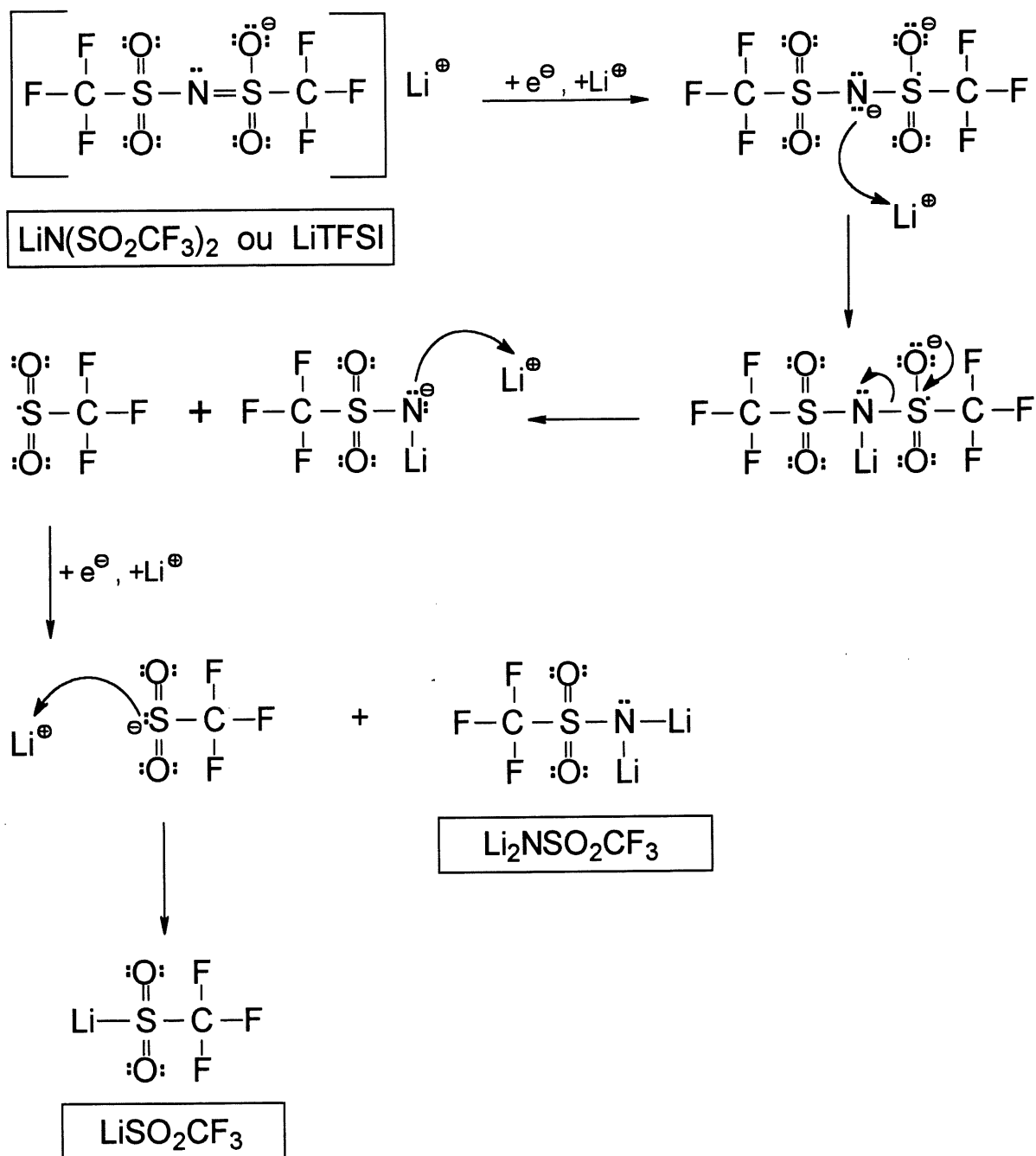


Figure 86. Première partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.

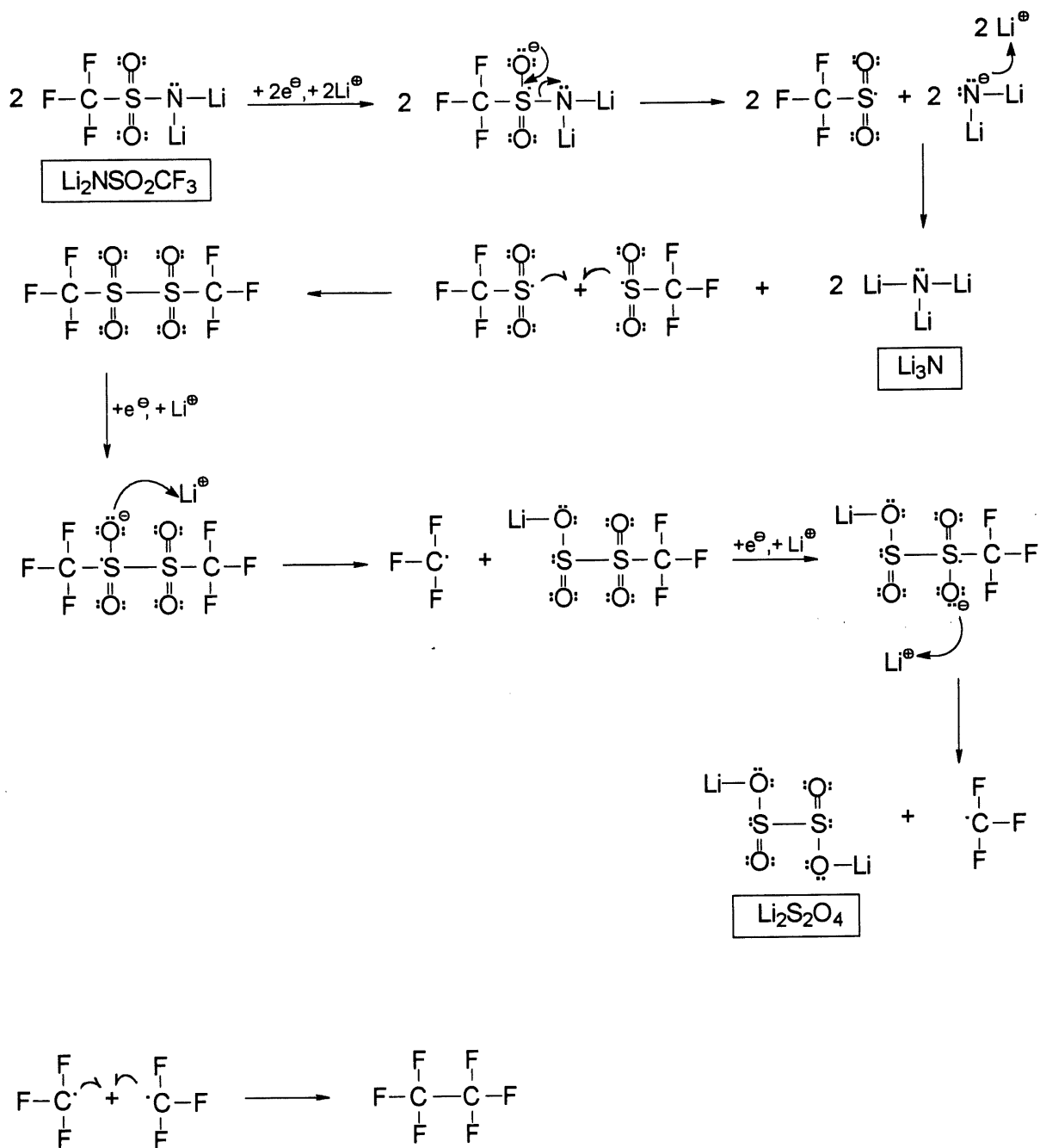


Figure 87. Deuxième partie du mécanisme de réduction (type EC_EE et dimérisation) du LiTFSI en présence de lithium métallique.

C'est à cette étape que l'on forme la molécule de LiF. Le LiF a été détecté par XPS surtout dans les films formés en présence de LiTFSI.

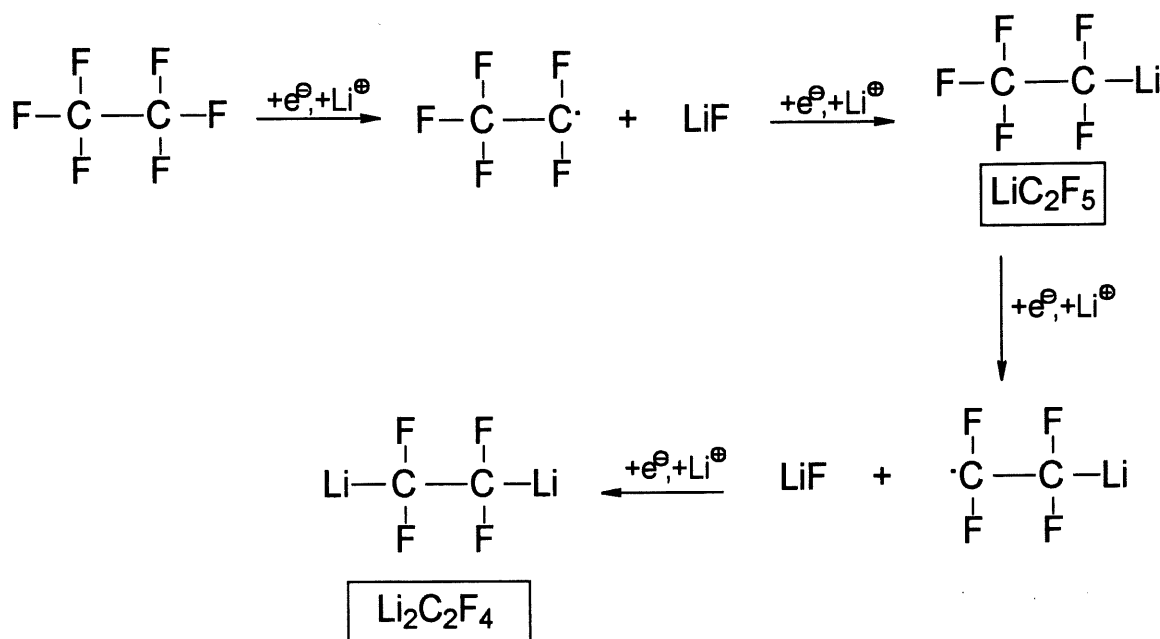


Figure 88. Troisième partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.

La quatrième partie du mécanisme de réduction du LiTFSI est schématisée à la figure 89. Le produit Li₂S₂O₄, formé dans la deuxième partie du mécanisme, peut se réduire à nouveau. Après deux étapes (ajout d'électrons et d'ions Li⁺), il y a formation de deux molécules de Li₂SO₂. Ces deux molécules de Li₂SO₂ subissent chacune l'ajout d'un électron et d'un ion Li⁺. Cette étape forme deux molécules de Li₂O et une espèce radicalaire LiOS. Les deux radicaux LiOS subissent chacun l'ajout d'un électron et d'un ion Li⁺ pour former deux autres molécules de Li₂O et deux atomes de soufre élémentaire réductibles. Le soufre a besoin de deux étapes (électron + Li⁺) pour former finalement le Li₂S. Li₂S est un composé que l'on peut facilement associer à l'un des pics d'émission du soufre à 169,1 ou 167,1 eV.

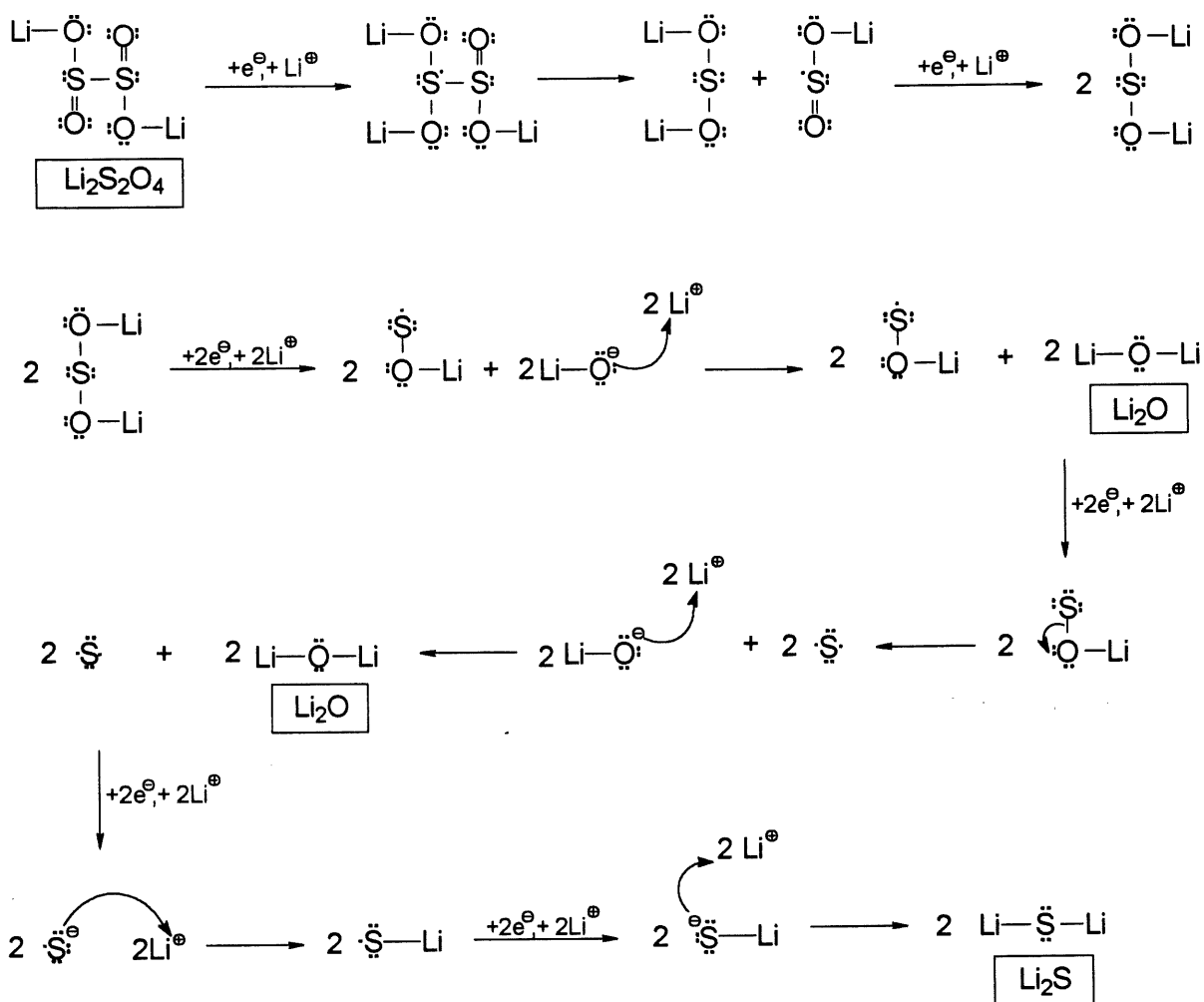


Figure 89. Quatrième partie du mécanisme de réduction de type EC_EE du LiTFSI en présence de lithium métallique.

La réaction globale est résumée à la figure 90. On obtient des molécules de LiF, Li₂O, Li₂S, Li₃N et d'autres composés contenant du carbone, de l'oxygène, de fluor, du soufre et de l'hydrogène. Les molécules de LiF et Li₂O ont été observées par XPS. La présence de Li₂S dans l'interface semble certaine. Pour les composés qui contiennent plusieurs éléments, il est plus complexe d'associer les pics d'émissions pour identifier les composés, car plus une

molécule est constituée de plusieurs éléments qui possèdent chacun une électronégativité différente, plus il y aura d'interactions entre les éléments (à longue et à courte distance) ce qui influence les pics d'émissions des éléments, rendant ainsi la tâche d'assignation plus difficile.

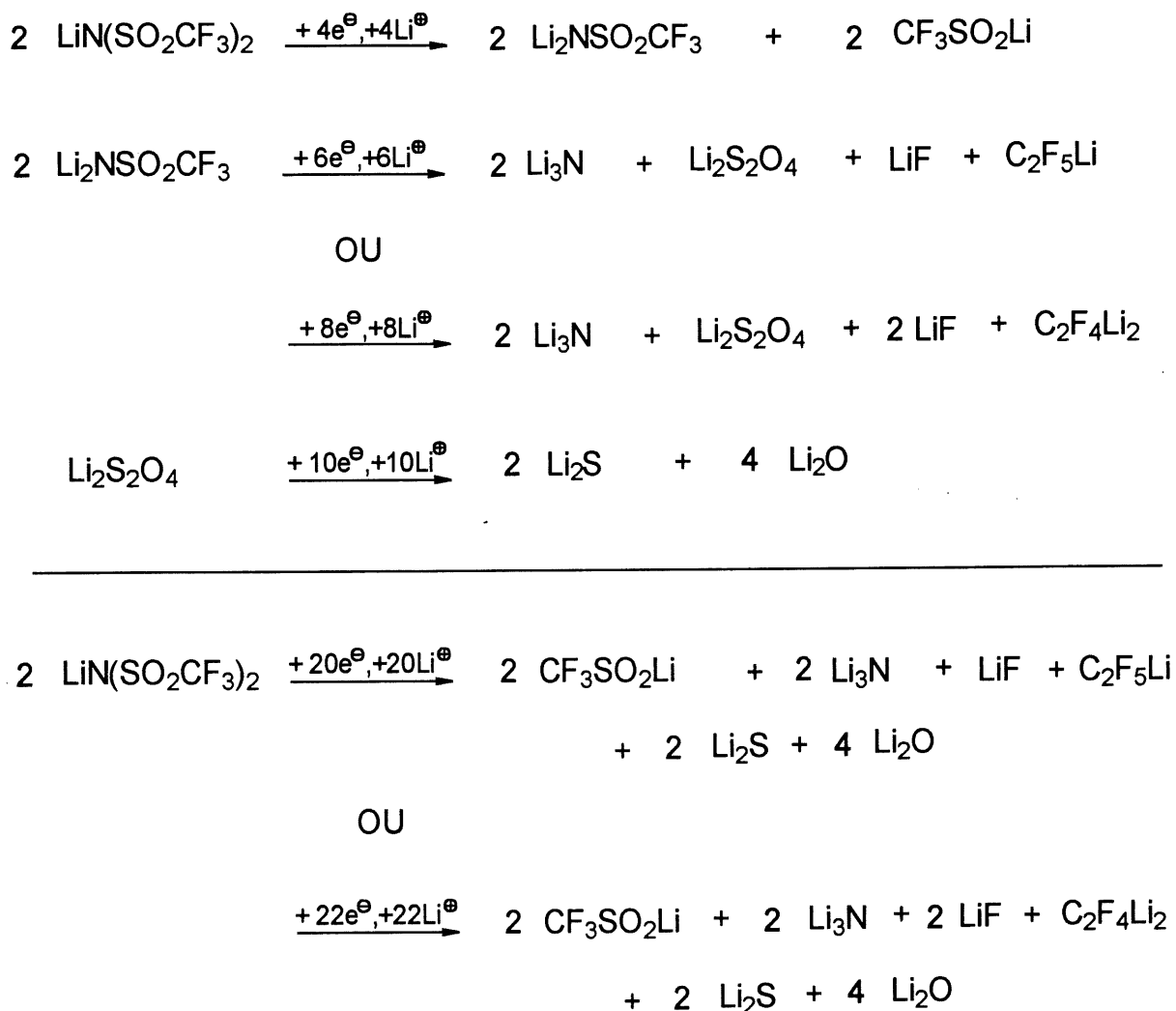


Figure 90. Bilan global du mécanisme de réduction du sel LiTFSI en présence de lithium métallique.

4.4.2 Mécanisme de réduction des sulfamides de première génération en présence de lithium métallique.

Au début de la section 4.4, nous avons discuté de la réduction des éthers et des alkyls carbonates et nous avons démontré qu'ils réagissent avec le lithium métallique pour former des composés qui s'intègrent dans la couche de passivation. Les sulfamides n'échappent pas au pouvoir réducteur du lithium. À la figure 91, on représente le mécanisme de réduction de la TESA (sulfamide de première génération). La première étape est l'ajout d'un électron à la molécule, celle-ci forme un radical éthyle qui va réagir avec l'électrophile Li^+ pour donner un composé de type LiR et un anion. Cet anion va réagir avec une molécule d'eau, présente en petite concentration. Des analyses de dosage de l'eau par la méthode Karl Fisher ont été effectuées pour déterminer la concentration en eau dans les solvants. Les résultats ont révélés que la concentration de l'eau dans la TESA s'élève à plus de 200 ppm. Cet anion avec la molécule d'eau va former la molécule appelée TESAH (3Et, H-sulfamide). L'ion hydroxyde va réagir avec un ion lithium pour former du LiOH .

Au chapitre 3, nous avons vu que des électrolyses à potentiel contrôlé (0,3 V vs Li/Li^+) sur des électrodes de carbone vitreux ont été réalisées avec la solution TESA- LiTFSI 0,37M. Après un certain temps d'électrolyse, des échantillons de la solution sont analysés par un chromatographe à phase gazeuse couplé à un spectre de masse (GC-MS). Les résultats obtenus par GC-MS révèlent la présence du composé TESAH en faible concentration (proportionnel à la concentration de l'eau). Cette preuve appuie le mécanisme de la réduction de la TESA. De plus les composés LiOH et LiR sont détectés par les analyses XPS.

Les sulfamides de première génération qui comportent des groupements éthyles et/ou méthyles empruntent aussi ce mécanisme de réduction, mais c'est essentiellement entre le groupement éthyle et l'azote que se fracture la molécule pour former le radical éthyle et l'anion. La raison pour laquelle le bris ne se fait pas entre le méthyle et l'azote est la réactivité trop élevée d'un

méthyle radicalaire par rapport à un radical éthyle, il n'en demeure pas moins que ce dernier est aussi très réactif.

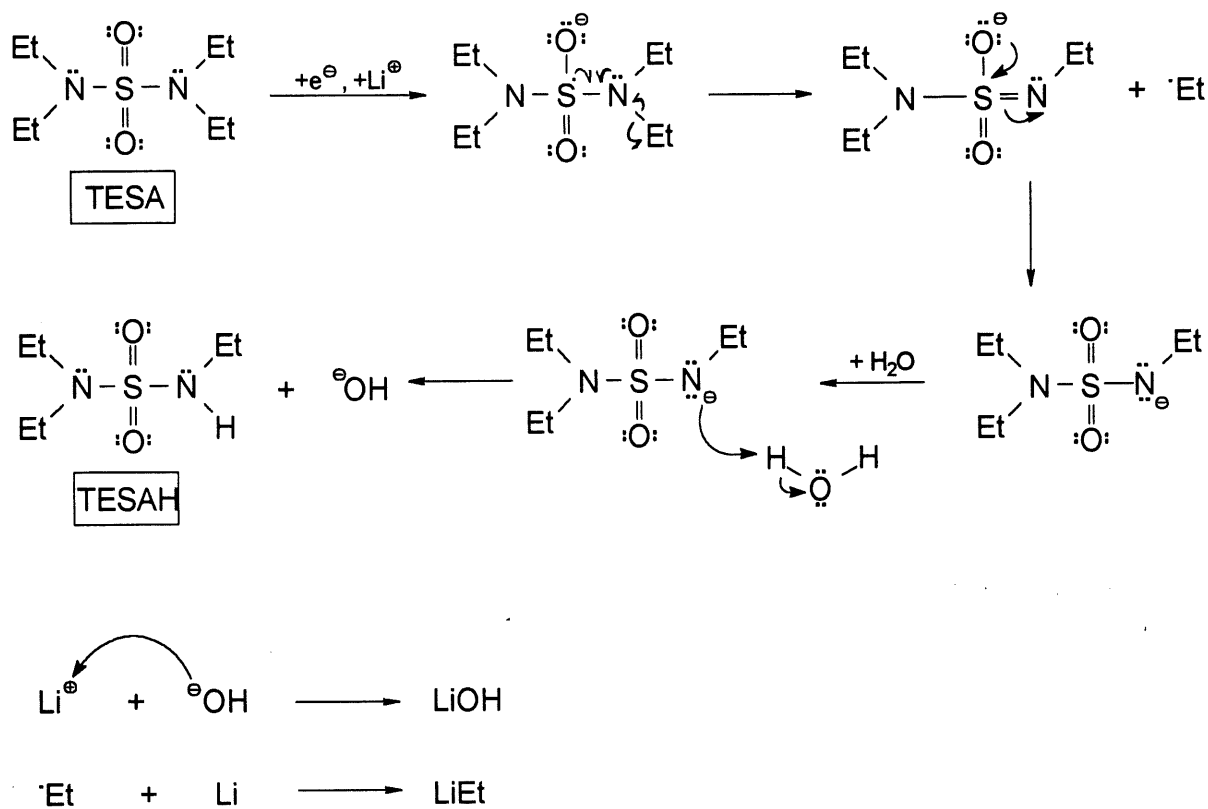


Figure 91. Mécanisme de réduction de la TESA en présence de lithium métallique.

La preuve qui appuie cette affirmation est l'électrolyse du solvant S3 (Me, Me, Et', Et'-sulfamide (voir chapitre 3). Des électrolyses à potentiel contrôlé (0,3 V vs Li/Li⁺) sur des électrodes de carbone vitreux ont été réalisées avec la solution S3-LiTFSI 0,37M. Les résultats obtenus par GC-MS révèlent la présence en faible concentration du composé Me, Me, Et', H'-sulfamide. On remarque que la coupure s'effectue bien entre l'éthyle et l'azote et non entre le méthyle et l'azote.

4.4.3 Mécanisme de réduction des sulfamides de deuxième génération en présence de lithium métallique.

Les sulfamides de deuxième génération subissent aussi la réduction par le lithium métallique. À la figure 92, on représente le mécanisme de réduction de type EC_EE du solvant S6 en présence de lithium métallique. La première étape est l'ajout d'un électron à la molécule du solvant S6, celle-ci forme un radical méthoxyméthyle qui va réagir avec le lithium métallique pour donner un composé de type LiROR et une molécule chargée négativement. La coupure se fait entre les deux CH_2 dans le groupement $CH_2CH_2OCH_3$. Ce nouvel anion réagit avec l'eau résiduelle en faible quantité (prouvé par Karl Fisher) pour former le produit 4Me-sulfamide. L'ion hydroxyde réagit avec l'ions Li^+ pour former le LiOH. La coupure entre les deux CH_2 ($\Delta H_{C-C} = 347$ kJ/mol) n'est pas le lien le plus facile à briser, normalement le lien N- CH_2 ($\Delta H_{N-C} = 305$ kJ/mol) est plus probable et plus facile à briser, mais on remarque que par le bris entre les deux CH_2 , la molécule devient, après réaction, très symétrique et stable. On pense donc que le surplus d'énergie fourni pour couper le lien CH_2 est compensé par une plus grande stabilité par la suite.

Au chapitre 3, nous avons vu que des électrolyses à potentiel contrôlé (0,3 V vs Li/Li^+) sur des électrodes de carbone vitreux ont été réalisées avec la solution S6-LiTFSI 0,37M. Les résultats obtenus par GC-MS révèlent la présence du composé 4Me-sulfamide en faible concentration. Cette preuve appuie le mécanisme de la réduction du solvant S6. De plus les composés LiOH et LiOR sont détectés par les analyses XPS. Compte tenue des grandes quantités de solvant nécessaire pour faire une électrolyse, il fut malheureusement impossible de faire une électrolyse avec un solvant qui comporte des groupements éthyles et un méthoxyéthyle tel le solvant S9 ou avec un solvant qui comporte à la fois des groupements méthyles, éthyles et méthoxyéthyles tel le solvant S7 ou S8. On ne peut pas généraliser le comportement associé à la réduction de ces molécules. Nous savons que la formation du radical éthyle est en principe favorisée pour une molécule qui ne comprend que des groupements éthyles et méthyles. Maintenant il reste à savoir qui est le plus susceptible de se former entre un radical éthyle, radical méthyle et un

radical CH_2OCH_3 lorsque la molécule comporte les 3 groupements à la fois. Les trois groupements sont quand même assez réactif. On suppose que la tendance des groupements à se former va comme suit (du plus facile au plus dur) : le radical éthyle > le radical méthyle > le radical CH_2OCH_3 .

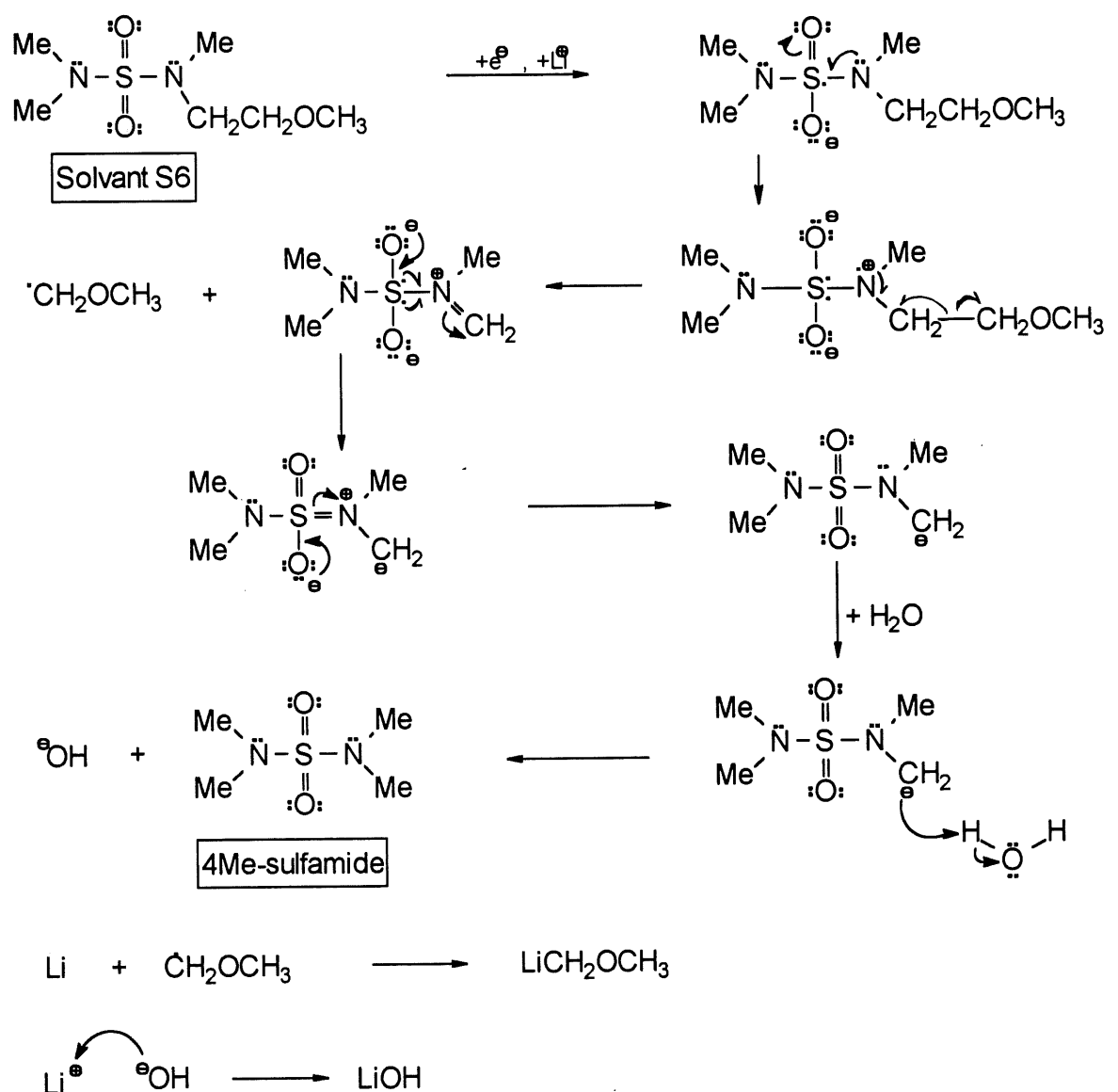


Figure 92. Mécanisme de réduction du solvant S6 en présence de lithium métallique.

4.4.4 Mécanisme de réduction des glymes en présence de lithium métallique.

À la figure 93, on représente les différentes possibilités de réduction du EGDME en présence de lithium métallique. On peut remarquer que le EGDME peut se fractionner à plusieurs endroits pour donner différents produits de réduction du type LiR, LiOR et LiR'OR. Il n'est pas exclu que les radicaux formés se dimérisent entre eux pour former d'autres composés, mais ces mêmes composés sont à leur tour susceptible d'être réduit par le lithium métallique. Ces produits sont soit solubles dans le solvant ou précipitent à la surface. Les analyses XPS révèlent la présence d'hydrocarbure adsorbé à la surface. Ces hydrocarbures peuvent être de type LiROR ou LiOR ou LiR.

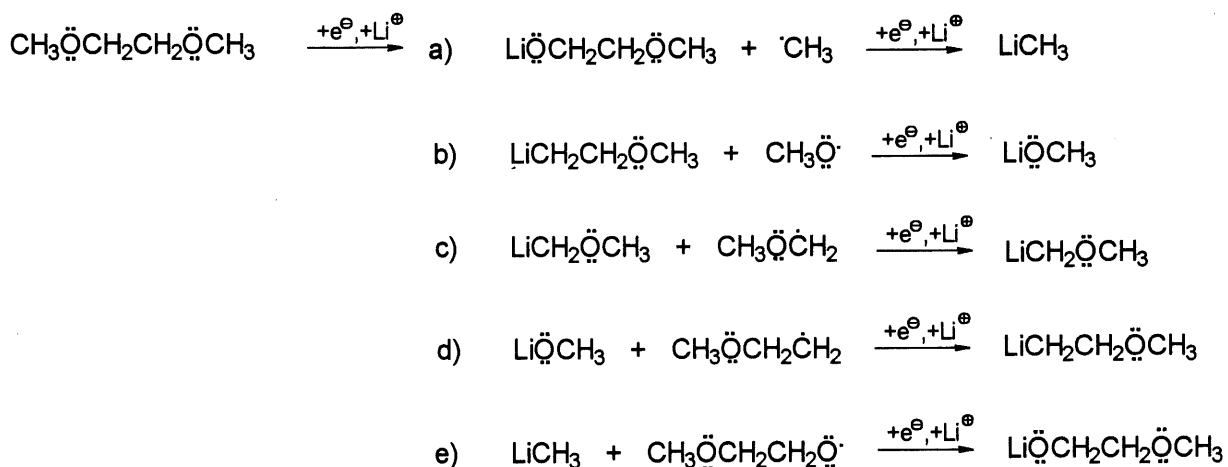


Figure 93. Mécanismes possibles de la réduction du EGDME en présence de lithium métallique.

CHAPITRE 5

CYCLABILITÉ DU LITHIUM

5.1 Cyclabilité du lithium à différentes températures.

Le chapitre 4 a dressé une liste de la réactivité des électrolytes à base de glymes et de sulfamides envers le lithium métallique. Nous savons comment, de quoi et pourquoi est formée la couche de passivation sur le lithium métallique. Nous savons aussi que cette couche de passivation évolue avec le temps. Dans certains systèmes la réactivité semble se stabiliser ou du moins la résistance se stabilise avec le temps, alors que dans d'autres cas, la réactivité semble continue, ce qui se traduit par une résistance interfaciale croissante avec le temps.

Le cyclage est une étape importante pour caractériser une pile. Le cyclage est en fait une simulation de l'utilisation de la pile. Un cycle complet est constitué d'une charge et d'une décharge de la pile. La décharge équivaut à l'utilisation de la pile pour délivrer sa force électromotrice. Dans une pile au lithium complète, lorsqu'on parle de décharge on fait allusion à la dissolution du lithium et cet ion se déplace vers la cathode pour s'intercaler dans le matériau d'insertion. Lorsqu'on parle de charge, on associe ce processus à la déposition du lithium c'est-à-dire que le lithium intercalé dans la cathode retourne se déposer à l'anode de lithium métallique. La réaction à l'anode est $x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow x \text{Li}$ et la réaction à la cathode : $\text{LiMO}_2 \rightarrow x \text{Li}^+ + x \text{e}^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$. L'ion Li^+ emprunte le même chemin lors de la charge et de la décharge mais de sens opposé, ce qui veut dire que cet ion doit passer au travers de la couche de passivation présente à l'anode quelque soit le processus. L'étape déterminante de la déposition et de la dissolution électrochimique du lithium durant les processus de charge et de décharge de la pile devient le déplacement de l'ion Li^+ à travers la couche de passivation.

Dans le chapitre 4, nous avons analysé la couche de passivation formée durant l'entreposage d'une pile lithium/lithium en présence de nouveaux électrolytes à base de sulfamides et de glymes sans appliquer de courant (à circuit ouvert) et à la température de la pièce. L'évolution des propriétés électriques de l'interface est suivie par impédance électrochimique.

Dans ce chapitre, nous analysons l'effet du cyclage sur la couche de passivation d'une pile lithium/lithium. Seuls les solvants S6 et 3EGDME ont fait l'objet de cette étude. Les mesures d'impédance ont été prises dans des conditions stationnaires à 25 et 40°C. Les courants de charge et de décharge sont de l'ordre de 15 à 30 μA . Le temps de demi-cycle est de 24 ou de 48 heures. La différence de potentiels maximale atteinte entre les deux surfaces de lithium pendant le cyclage fut d'environ 100 mV. Cette étude a été effectuée sur le lithium FOOTE 68 et le lithium Li-HQ. La raison du choix de la température de 40°C est de simuler une condition pouvant survenir dans les blocs de batteries utilisés pour un véhicule électrique ou pour l'électronique. La température joue un rôle important dans la cyclabilité d'une pile. Elle peut améliorer ou détériorer la conductivité dans une pile.

5.1.1 Résultats d'impédance du cyclage du lithium FOOTE 68.

Dans cette partie, on discute de la cyclabilité du lithium dans le 3EGDME et le solvant S6 en présence de 0,37 M de LiTFSI à différentes températures. L'étude des systèmes Li/électrolytes à 25°C se déroulait à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Par contre, pour étudier les mêmes systèmes à 40°C, une grande cellule thermostatée a été fabriquée. Cette cellule est isolée et étanche à l'air ambiant et munie d'un système de purge pour l'argon. Néanmoins, les piles sont introduites à l'intérieur de l'enceinte thermostatée dans la boîte à gants avant de prendre les mesures à l'extérieur de la boîte.

5.1.1.1 Cyclage à une température de 25°C.

Avant de cycliser la pile Li/Li, on laisse vieillir les systèmes jusqu'à l'obtention de la stabilité de la résistance interfaciale déterminée par mesure d'impédance électrochimique. Une mesure d'impédance électrochimique est prise après chaque décharge et charge afin d'observer la variation de la résistance interfaciale avec le cyclage. Les mesures de charge et de décharge procèdent à $76 \mu\text{A cm}^{-2}$ pendant 24 heures.

5.1.1.1.1 Système Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

Le système Li FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M atteint sa stabilité interfaciale vers $125 \Omega \text{ cm}^2$ dans les 80 premières heures (figure 94). Les valeurs des résistances R_1 , R_2 et R_3 sont en moyenne de 10, 110 et $5 \Omega \text{ cm}^2$ respectivement. Les valeurs des paramètres T_1 , T_2 et T_3 sont 15, 10 et $5700 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$ respectivement. On débute le cyclage en décharge vers 80 heures. On remarque à la figure 94 b) que la résistance totale chute d'un facteur 2 dès le premier demi-cycle. Celle-ci se stabilise à une valeur moyenne de $60 \Omega \text{ cm}^2$ pendant 190 heures de cyclage. On peut remarquer à la figure 94 a) que la résistance R_2 est celle qui subit le plus l'influence du cyclage, sa valeur passe de 110 à $40 \Omega \text{ cm}^2$, tandis que les résistances R_1 et R_3 sont presque invariables pendant un cyclage. Le paramètre T_3 voit augmenter sa valeur initiale d'un facteur 3,5. Le paramètre T_1 augmente légèrement avec le temps tandis que le paramètre T_2 reste stable. Le fait de cycliser diminue quasi uniquement la résistance R_2 du deuxième film comprise dans la partie compacte de la couche de passivation du lithium.

5.1.1.1.2 Système Li/S6-LiTFSI 0,37 M.

Le système Li FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M atteint sa stabilité interfaciale après 150 heures à $170 \Omega \text{ cm}^2$ et rejoint la valeur trouvée au chapitre 4 pour le même système. Les résultats des

mesures d'impédance avant cyclage et après cyclage sont illustrés à la figure 95. La résistance totale augmente rapidement en 24 heures pour ensuite se stabiliser (légère diminution) au environ de $170 \Omega \text{ cm}^2$ pendant la période sans cyclage.

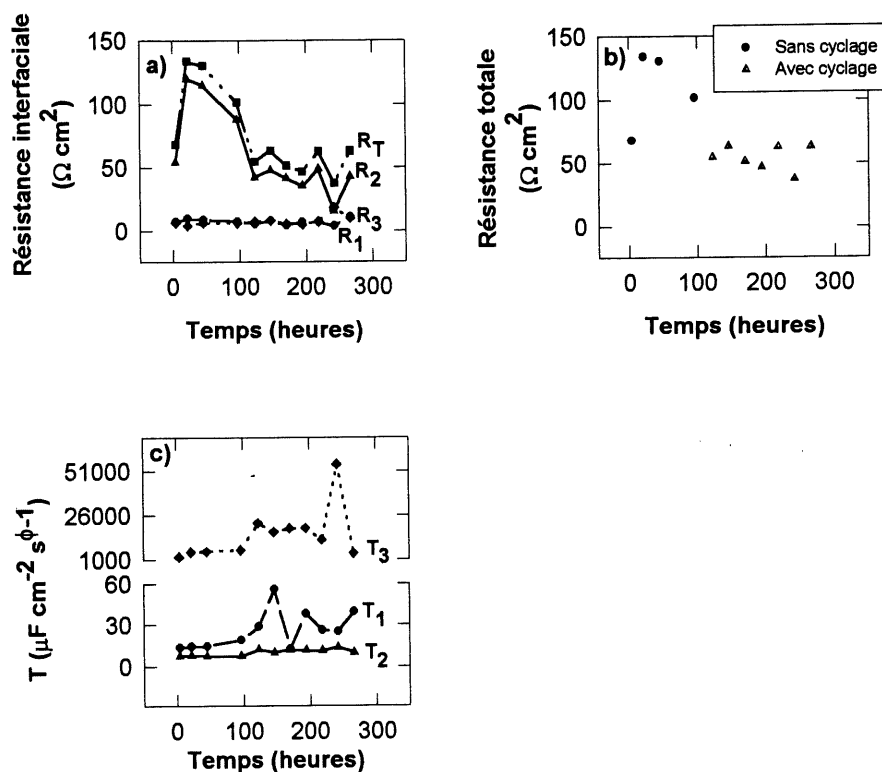


Figure 94. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C. (Cyclage débutant en décharge à 80 heures).

Le cyclage débute en décharge vers 190 heures. La résistance interfaciale diminue dès le début du cyclage pour atteindre une valeur constante à partir de 300 heures ($70 \Omega \text{ cm}^2$). La résistance

interfaciale chute d'un facteur 2,4. La valeur initiale du paramètre T_1 augmente légèrement. Les paramètres T_2 et T_3 restent stables. Le fait de cycler diminue quasi uniquement la résistance du deuxième film R_2 comprise dans la partie compacte de la couche de passivation du lithium. On remarque que le paramètre T_2 ne varie pas, donc on suppose qu'il n'y a pas de perte de compacité, cependant il y a sûrement la formation de pores, de dendrites et d'aspérités durant le cyclage. De plus, le cyclage provoque et impose le passage du sel de lithium, on suppose qu'après un cycle, les films renferment plus de LiTFSI ou de LiF, ce qui fait en sorte que la conductivité électronique et la diffusion augmente, même si la compacité reste semblable.

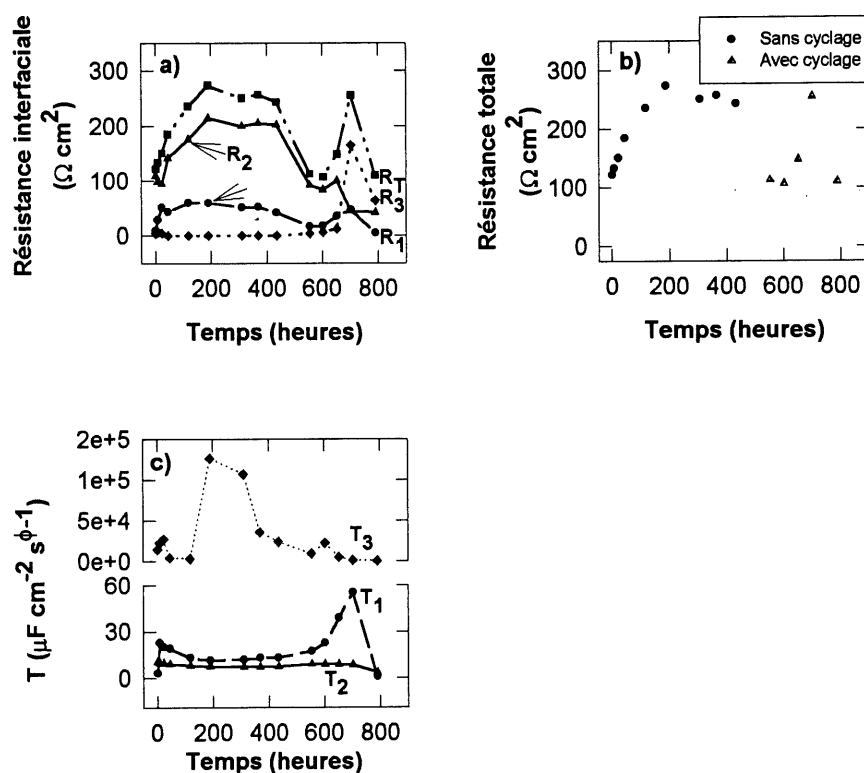


Figure 95. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C. (Cyclage débutant en décharge à 190 heures).

5.1.1.2 Cyclage à une température de 40°C.

On laisse vieillir les systèmes Li/électrolyte à 25°C jusqu'à l'obtention de la stabilité de la résistance interfaciale qui est déterminée par mesure d'impédance électrochimique. Ensuite, débute le chauffage, on laisse les systèmes pendant 24 heures atteindre l'équilibre à la température de 40°C et par la suite, on commence le cyclage. Une mesure d'impédance électrochimique est prise après chaque décharge et charge pour observer la variation de la résistance interfaciale avec le cyclage et l'effet de la température.

5.1.1.2.1 Système Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

La résistance interfaciale totale pour le système Li FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M se stabilise à une valeur qui se chiffre vers 95 $\Omega \text{ cm}^2$ pour la période sans cyclage et à 25°C. La figure 96 résume les résultats observés durant le cyclage. Les valeurs des résistances R_1 , R_2 et R_3 sont en moyenne de 5, 85 et 5 $\Omega \text{ cm}^2$ pour la période avant le cyclage. La résistance totale augmente rapidement en 24 heures pour ensuite se stabiliser.

Vers 210 heures, on débute le chauffage à 40°C du système. Après 24 heures de chauffage ajusté à 40°C sans cyclage, une mesure d'impédance électrochimique est prise. On remarque que la température fait passer la résistance de 95 à 20 $\Omega \text{ cm}^2$. C'est une diminution de la résistance interfaciale d'un facteur de près de 5. À la section précédente, le même système avec cyclage à 25°C avait subi une diminution de la résistance d'un facteur 2 seulement. Il semble que la température de 40°C influence beaucoup plus la valeur de la résistance interfaciale que le cyclage à 25°C.

Cette diminution de la résistance (sans cyclage) due à la température suggère l'augmentation de la conductivité ionique. À travers la couche de passivation, le deuxième film fait de Li_2CO_3 , LiOR, LiF, etc. se modifie. On observe une légère augmentation du paramètre T_2 qui laisse

croire que le film perd de sa compacité. Il devient plus poreux et beaucoup plus perméable aux ions, ce qui facilite ainsi la migration et la conductivité. De plus, l'augmentation de la température fait diminuer la viscosité de la solution.

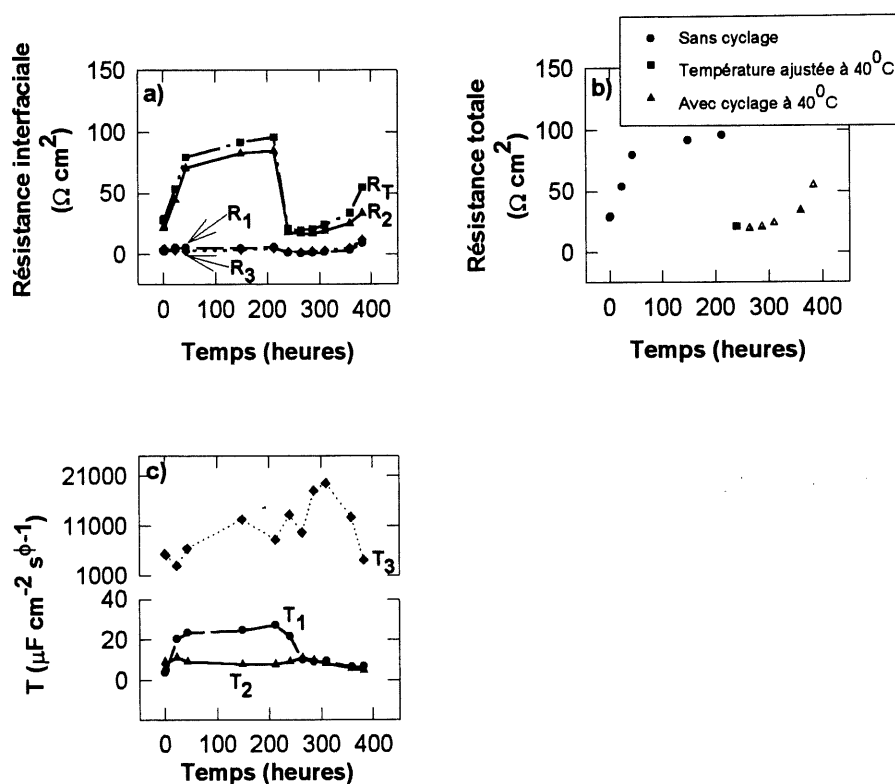


Figure 96. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40°C vers 210 heures et cyclage à 40°C débutant en charge à 240 heures).

Ensuite on commence le cyclage à 40°C vers 240 heures (on débute en charge). Le fait de cycliser à cette température ne diminue pas d'avantage la résistance interfaciale, qui se chiffre toujours vers 20 $\Omega \text{ cm}^2$. L'augmentation de la surface fraîche de lithium augmente les réactions

dans la couche de passivation, ce qui normalement à 25°C influence l'interface, mais l'effet est masqué par celui de la température. L'augmentation rapide de la résistance à partir du troisième cycle provient probablement de l'évaporation de l'électrolyte. L'augmentation de la température accélère l'évaporation de l'électrolyte et l'effet commence à se faire sentir quelques cycles plus tard. Il faut plutôt tenir compte des premiers cycles qui nous donnent la tendance des valeurs des résistances interfaciales pendant le cyclage à 40°C et où l'effet de l'évaporation ne se fait pas encore ressentir sur la valeur de la résistance.

5.1.1.2.2 Système Li/S6-LiTFSI 0,37 M.

La résistance interfaciale totale du système Li FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M se stabilise vers une valeur 175 $\Omega \text{ cm}^2$ pour la période sans cyclage et à 25°C (figure 97). Les valeurs des résistances R_1 , R_2 et R_3 sont en moyenne de 15, 155 et 5 $\Omega \text{ cm}^2$ pour cette période.

On peut voir à la figure 97 b) l'effet du cyclage et de la température sur la résistance interfaciale du système. La résistance interfaciale du système se stabilise vers 175 $\Omega \text{ cm}^2$ à 25°C et sans cyclage. Vers 210 heures, le chauffage du système commence. Lorsque que la température est ajustée à 40°C (sans cyclage), on remarque que celle-ci fait passer la résistance de 175 à 35 $\Omega \text{ cm}^2$. C'est une diminution de la résistance interfaciale d'un facteur 5. À la section précédente, le solvant S6 avec cyclage à 25°C avait subi une diminution de la résistance d'un facteur 2,4 seulement. Il semble que la température de 40°C influence beaucoup plus la valeur de la résistance interfaciale que le cyclage à 25°C.

Vers 240 heures, on commence le cyclage à 40°C (on débute en charge). Le cyclage à cette température ne diminue pas d'avantage la résistance interfaciale, qui se chiffre toujours vers 44 $\Omega \text{ cm}^2$, valeur qui semble provenir seulement de l'effet de la température. L'augmentation rapide de la résistance à partir du troisième cycle provient de l'évaporation de l'électrolyte.

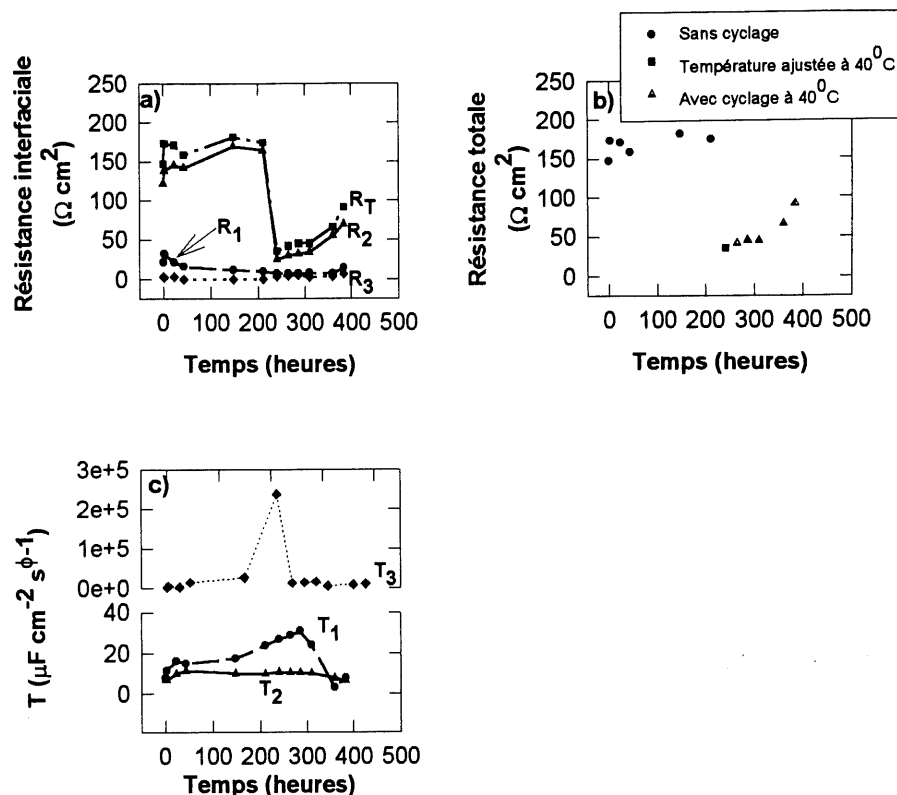


Figure 97. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40°C vers 210 heures et cyclage à 40°C débutant en charge à 240 heures).

Grâce à ces expériences, on peut affirmer que la température influence beaucoup plus la couche de passivation que le cyclage. Le cyclage à 25°C diminue la résistance interfaciale d'un facteur d'environ 2 pour les systèmes qui utilisent le 3EGDME et le solvant S6 en présence de LiTFSI. Lorsqu'on ajuste la température à 40°C (sans cyclage), on remarque que l'effet sur la résistance interfaciale est encore plus prononcé. La résistance interfaciale diminue d'un facteur d'environ

5 pour des systèmes portés à une température de 40°C. Finalement lorsqu'on cycle les systèmes à 40°C, on ne détecte pas de diminution de la résistance interfaciale autre que celle apparente à la température déjà établie avant le cyclage. Le cyclage ne fait que conserver la résistance que la température avait déjà diminuée au départ.

5.1.2 Résultats d'impédance du cyclage du lithium Li-HQ.

Nous avons répété la même procédure pour les systèmes 3EGDME-LiTFSI 0,37 M et le S6-LiTFSI 0,37 M en contact avec le lithium Li-HQ qui ne possède pas la même couche de passivation native que celle du lithium FOOTE 68. De plus, nous avons utilisé dans les analyses suivantes, un courant plus faible pour un demi-cycle plus long c'est-à-dire qu'au lieu d'utiliser une charge et une décharge de 76 $\mu\text{A cm}^{-2}$ pendant 24 heures comme dans les analyses précédentes, nous avons maintenant utilisé une charge et une décharge de 38 $\mu\text{A cm}^{-2}$ pendant 48 heures. Nous allons regarder l'effet d'une faible puissance de charge et de décharge sur la résistance interfaciale de la couche de passivation.

5.1.2.1 Cyclage à une température de 25°C.

Les graphiques se rapportant aux systèmes qui emploient le lithium Li-HQ sont à l'annexe F. Les valeurs des résistances interfaciales totales sont répertoriées au tableau 12. Le cyclage diminue la résistance système Li/3EGDME-LiTFSI 0,37 M d'un facteur 1,6 et celle du système Li/S6-LiTFSI 0,37 M d'un facteur 2,5. On remarque que la résistance interfaciale, d'une interface lithium Li-HQ/électrolyte cyclée, ne se stabilise pas comme dans le cas des systèmes qui employaient le lithium FOOTE 68. La résistance diminue avec le cyclage mais par la suite, elle fluctue avec le temps (non stable).

Tableau 12. Variation de la résistance interfaciale totale avec et sans cyclage des différents systèmes pour une température de 25⁰C.

Système	Moyenne de la résistance interfaciale totale (R_T) à 25 ⁰ C sans cyclage ($\Omega \text{ cm}^2$)	Moyenne de la résistance interfaciale totale (R_T) à 25 ⁰ C avec cyclage ($\Omega \text{ cm}^2$)
3EGDME-LiTFSI	100	60, non stable
S6-LiTFSI	250	100, non stable

5.1.2.2 Cyclage à une température de 40⁰C.

Les graphiques se rapportant aux systèmes qui emploient le lithium Li-HQ sont à l'annexe F. Les valeurs des résistances interfaciales totales sont répertoriées au tableau 13. La température a fait diminuer la résistance d'un facteur 4,3. On observe que le système 3EGDME-LiTFSI 0,37 M en contact avec le lithium Li-HQ ne possède pas une résistance interfaciale stable en fonction du cyclage à 40⁰C. Dès le premier demi-cycle, la résistance interfaciale augmente rapidement. La résistance interfaciale passe de 50 à 1300 $\Omega \text{ cm}^2$ en 110 heures. Pendant le cyclage aucune valeur de résistance et de paramètre T n'est stable. L'augmentation rapide de la résistance à partir du cyclage provient sûrement de l'évaporation de l'électrolyte.

La température a fait diminuer la résistance du système Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M d'un facteur 5,7. Pour le cyclage à 40⁰C du système, on observe le même comportement qui provenait de

l'analyse du cyclage à 40°C du système Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M c'est-à-dire qu'après une centaine d'heures (début du cyclage) où la température du système est ajustée à 40°C, l'évaporation influence la résistance interfaciale. Dès le premier cycle, la résistance interfaciale totale augmente rapidement, elle passe de 30 à 70 $\Omega \text{ cm}^2$ en 90 heures. Pendant le cyclage aucune valeur de résistance et de paramètre T n'est stable. Nous avons vu que le cyclage à 25°C abaisse la résistance interfaciale totale d'un facteur compris entre 1,6 et 2,5 pour les systèmes en contact avec le lithium FOOTE 68 et Li-HQ. Cette baisse de résistance est directement reliée au cyclage. Dans un système où les deux électrodes sont des disques de lithium de même surface, il importe peu que l'on commence par une décharge ou une charge.

Tableau 13. Variation de la résistance interfaciale totale avec et sans cyclage des différents systèmes pour une température de 40°C.

Système	Moyenne de la résistance interfaciale totale (R_T) à 25°C sans cyclage ($\Omega \text{ cm}^2$)	Moyenne de la résistance interfaciale totale (R_T) à 40°C sans cyclage ($\Omega \text{ cm}^2$)	Moyenne de la résistance interfaciale totale (R_T) à 40°C avec cyclage ($\Omega \text{ cm}^2$)
3EGDME- LiTFSI	130	30	non stable, passe de 50 à 1300 $\Omega \text{ cm}^2$ en 110 heures
S6-LiTFSI	200	35	non stable, passe de 30 à 70 $\Omega \text{ cm}^2$ en 90 heures

Le fait de cycliser rend la surface plus rugueuse et plus poreuse, ce qui se traduit par l'augmentation de la surface réelle. On parle de surface développée. Donc après avoir cyclisé, l'aire de surface réelle a augmentée par rapport à celle du départ, mais comme on ne peut

calculer l'augmentation de l'aire réelle, on conserve l'aire de départ géométrique. Lorsqu'on traite les mesures d'impédance (en cyclage) et qu'on divise toujours par l'aire géométrique du départ, on trouve que le demi-cercle aplati est plus petit après cyclage qu'avant. Cela se traduit par une résistance plus petite avec le cyclage. En réalité, la surface géométrique comprend plus de site de réactions après le cyclage et cela abaisse (en absolue) la résistance interfaciale.

De plus, ce déplacement des ions dans la couche de passivation provoque le mouillage des films surtout le film près de l'électrolyte, car on retrouve le plus souvent l'ion Li^+ sous forme solvaté. Le mouillage des films améliore la conductivité des films et ainsi la migration et la diffusion des ions Li^+ est plus facile. Enfin, la présence de sel (LiF) et de solvant (LiOR) dans la couche de passivation forme des produits qui améliorent la conductivité de l'interface. Le fait d'ajuster la température à 40°C (sans cyclage) abaisse la résistance interfaciale d'un facteur compris entre 4,3 et 5,7 pour les systèmes en contact avec le lithium FOOTE 68 et Li-HQ. Cette baisse de résistance est directement reliée au principe d'énergie d'activation (69).

Le fait d'augmenter la température des systèmes à 40°C , augmente aussi la vitesse de réaction à la surface du lithium ce qui, par le fait même, produit l'augmentation de l'aire de surface réelle par rapport à celle géométrique. Lorsque la température augmente, la contribution des différents modes de mouvement augmente aussi, rendant les molécules plus " agitées ". Cette agitation rend les molécules de la couche de passivation moins rigides et donc plus susceptibles de laisser passer les molécules de solvant ainsi que les ions du sel. Cette énergie qui oblige les molécules à subir divers modes de mouvements peut expliquer l'abaissement de la résistance de la couche de passivation. De plus, lorsque la température augmente, la viscosité du solvant diminue et ceci améliore la conductivité de la solution. Néanmoins, nous avons vu que pour les systèmes qui utilisaient le lithium FOOTE 68, l'effet du cyclage à 40°C est observé pendant 1 à 2 cycles avant que l'évaporation ne cause des problèmes. Lorsque la température est portée à 40°C , la résistance chute d'un facteur entre 4,3 et 5,7 pour les raisons discutées précédemment, par la suite commence le cyclage et on remarque que la résistance garde la valeur de la résistance obtenue à 40°C sans cyclage, pendant quelques demi-cycles.

À la lueur de ces analyses, on peut affirmer que l'interface des deux sortes de lithium (FOOTE 68 et Li-HQ) réagit sensiblement de la même manière face au cyclage à 25°C, ainsi que lorsqu'on ajuste la température à 40°C et au cyclage à 40°C. Par contre, pour étudier le cyclage des systèmes à 40°C, il faut penser utiliser une autre cellule plus étanche (pile bouton) qui permettrait d'étudier les processus de charge et de décharge sur une plus longue échelle de temps. De plus, l'interface obtenue lorsque la charge ou la décharge s'effectue avec un faible courant sur une plus longue période de temps ne diffère pas de l'interface obtenue lors de cyclage avec des courants plus élevés sur une courte échelle de temps.

CONCLUSION

Ce mémoire fut d'une part la caractérisation électrochimique et spectroscopique de l'interface entre le lithium et de nouveaux électrolytes contenant des sulfamides. D'autre part, nous avons fait : l'étude de la stabilité électrochimique des solutions électrolytiques de LiTFSI et des solvants provenant de la famille des sulfamides et des glymes ; l'étude des produits de réduction de ces solutions formés par électrolyse, la détermination des mécanismes de dégradation de nouveaux solvants et enfin l'étude de l'effet du cyclage et de la température sur l'interface lithium/électrolyte.

Dix sulfamides et quatre glymes furent à l'étude dans ce travail. Les nouveaux solvants aprotiques polaires étaient de nouvelles sulfamides synthétisées, elles comportaient des groupements alkyls et/ou des groupements méthoxyéthyles.

La voltampérométrie cyclique nous a permis de déterminer la stabilité électrochimique des électrolytes. Pour les électrolytes composés de sulfamides de première génération, la fenêtre de potentiels se situe entre 4,0 et 4,4 tandis que la fenêtre des sulfamides de deuxième génération se chiffre entre 4,3 et 4,5 V. De plus, des sulfamides analysées, nous observons que le fait de substituer un ou des groupements éthyles par un ou des groupements méthyles et/ou des groupements méthoxyéthyles augmente la valeur de la fenêtre de potentiels d'environ 200 à 300 mV par rapport aux sulfamides de première génération. La plupart des électrolytes sont vraiment inerte dans un plus petit intervalle de potentiels, c'est-à-dire qu'aucun processus électrochimiques ne survient dans un intervalle de 3,5 à 4,0 V. Il a été observé qu'un produit de réduction se forme entre un potentiel 0 et 0,75 V vs Li/Li^+ . Ce même produit s'oxyde vers 4,0 et 4,3 V vs Li/Li^+ . La caractérisation des produits de réduction des sulfamides a permis de déterminer les mécanismes de réduction des sulfamides. Les sulfamides se réduisent selon un mécanisme radicalaire de type EC_{EE} . Cependant pour les sulfamides, on observe une faible quantité de produit de réduction, car pour arriver au produit final, la réaction utilise l'eau

résiduelle présente en faible quantité. La valeur de la fenêtre de potentiels pour la famille des glymes est beaucoup plus élevée, elle se situe entre 5,2 et 5,5 V et le mécanisme de réduction des glymes est aussi radicalaire.

Il fut particulièrement intéressant d'étudier l'interface lithium/électrolyte et déterminer le modèle de circuits équivalents représentant le plus l'interface. Pour l'interface entre le lithium et les sulfamides ainsi que les glymes, on utilise le même modèle c'est-à-dire le modèle à EPC en série. Ce modèle consiste en une résistance de la solution et trois circuits ($R // EPC$) tous en série entre eux. Les circuits ($R // EPC$) sont constitués d'une résistance d'un film en parallèle avec un EPC c'est-à-dire un élément de phase constante. Les circuits ($R // EPC$) sont au nombre de trois, car l'interface semble être constituée de trois différents films. Le premier film donnant vers le lithium métallique est en général le plus épais, mais des moins résistifs et il possède une faible valeur de capacité. Le deuxième film est un film pas très épais, cependant c'est le plus résistif des trois films. Il possède une faible valeur de capacité. Les deux premiers films font partie de la zone compacte de l'interface. Le troisième film donnant vers l'électrolyte n'est pas épais et pas très résistif, mais il possède en général une très grande valeur de capacité. Le troisième film fait partie de la zone poreuse. Ces trois films composent la couche de passivation du lithium lors de vieillissement à 25°C en présence d'électrolyte (glyme ou sulfamide) contenant du LiTFSI.

Des analyses de surfaces (XPS) ont permis de déterminer la composition chimique de quelques interfaces de certains systèmes. En général, le premier film (côté lithium métallique) est composé surtout de Li_2O et d'un peu de $LiOH$ et de Li_2CO_3 et quelques fois de composés contenant des liens C-H comme le carbure de lithium. Le deuxième film est composé de Li_2CO_3 , de $LiOH$ et de LiF . Le troisième film est composé d'hydrocarbure. Grâce aux analyses par XPS, nous sommes en mesure d'affirmer que le LiF retrouvé dans l'interface proviens de la réduction du sel LiTFSI. Le mécanisme de dégradation du sel LiTFSI produit du LiF et du Li_2O qu'on retrouve dans la couche de passivation et ainsi que d'autres produits.

Nous avons brièvement exploré le domaine des électrolytes ternaires. Nous espérons ainsi obtenir une synergie des propriétés de chaque solvant. Les mélanges étudiés, formés de différents ratios du solvant S6 et du solvant 3EGDME, ne semble pas posséder de meilleures propriétés, au contraire il semble être plus résistif. Par contre, ce domaine devrait être approfondit d'avantage car le temps ne la pas permit. Il faudrait essayer avec d'autres solvants, dans plusieurs ratios et différentes concentrations de sel. Nous avons étudié l'effet du cyclage à différentes températures ainsi que l'effet du vieillissement à 40°C sur l'interface lithium/électrolyte. En général, lorsque la température augmente, la résistance interfaciale diminue. De plus lorsqu'on cycle, la résistance de l'interface diminue aussi. Le seul inconvénient survenu est que la cellule n'est pas assez étanche à long terme pour ces études.

Finalement, ce travail a permis de cerner les systèmes les plus prometteurs en terme de stabilité électrochimique et de réactivité limitée envers le lithium métallique permettant une faible résistivité et une stabilité de l'interface avec le temps. Dans la famille des sulfamides de première génération, la sulfamide S2 possède la plus basse résistance interfaciale ($190 \Omega \text{ cm}^2$) et elle est stable avec le temps. Pour les sulfamides de deuxième génération c'est la sulfamide S6 qui a la plus faible résistance et elle se chiffre vers $170 \Omega \text{ cm}^2$. Dans la famille des glymes c'est le 3EGDME et le 4EGDME qui se sont démarqués. La résistance du 3EGDME et du 4EGDME se chiffre vers $100 \Omega \text{ cm}^2$ pour 200 heures.

Ces nouveaux solvants organiques aprotiques polaires ont été testés en milieu liquide dans un pile complète comprenant une électrode négative de lithium métallique et une électrode positive de matériau actif (ex. : oxyde de cobalt). Ces systèmes permettent d'atteindre un domaine de potentiels de 3,5 V. On pourrait caractériser l'interface positive/électrolyte en milieu liquide ou milieu polymère et déterminer le modèle de circuits équivalents représentant le mieux cette interface. Finalement, on pourrait vérifier si notre modèle de circuits équivalents de l'interface lithium/électrolyte liquide s'appliquerait toujours à une interface lithium/électrolyte polymère avec plastifiants et à une interface lithium/gel.

ANNEXE A

STRUCTURE DES MOLÉCULES

Tableau 1. Structure chimique et appellation des sulfamides.

Structure chimique	Appellation
$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{:O:} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{N} - \text{S} - \text{N} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{R}_2 \quad \text{:O:} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \end{array} $	
R₁, R₂, R₃, R₄-sulfamide	
Et, Et, Et, Et-sulfamide	S1 ou TESA
Me, Me, Me, Et-sulfamide	S2
Me, Me, Et, Et-sulfamide	S3
Me, Et, Me, Et-sulfamide	S4
Me, Et, Et, Et-sulfamide	S5
Me, Me, Me, EtOMe-sulfamide	S6
Me, Me, Et, EtOMe-sulfamide	S7
Et, Et, Me, EtOMe-sulfamide	S8
Et, Et, Et, EtOMe-sulfamide	S9
Et, Et, Et, H-sulfamide	TESAH
Me, Me, Et, H-sulfamide	S3H
Me, Me, Me, Me-sulfamide	4Me-sulfamide ou tétraméthylsulfamide

Normalement les groupements R₃ et R₄ sur le deuxième azote sont notés R'₃ et R'₄, pour montrer qu'ils sont liés à un autre azote que celui qui contient les groupements R₁ et R₂.

Tableau 2. Structure chimique et appellation des glymes ou des EGDME (éthylène glycol diméthyle éther).

Structure chimique	Appellation
$\text{CH}_3\text{—O—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_1\text{CH}_3$	1EGDME ou glyme
$\text{CH}_3\text{—O—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_2\text{CH}_3$	2EGDME ou diglyme
$\text{CH}_3\text{—O—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_3\text{CH}_3$	3EGDME ou triglyme
$\text{CH}_3\text{—O—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_4\text{CH}_3$	4EGDME ou tétraglyme

Tableau 3. Structure chimique et appellation des sels de lithium.

Structure chimique	Nomenclature	Appellation
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	Bis(trifluorométhane-sulfone) imidure de lithium	LiTFSI
$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$	Tris(trifluorométhane-sulfone) imidure de lithium	$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$
LiSO_3CF_3	Trifluorométhane-sulfonate de lithium ou Triflate de lithium	LiSO_3CF_3



Perchlorate de lithium



Hexafluoroarsenate (V) de lithium

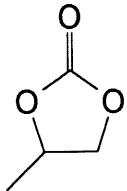
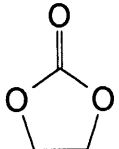
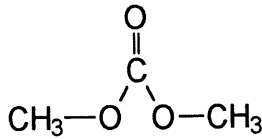
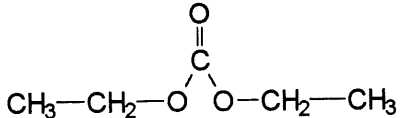


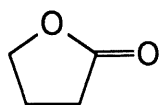
Hexafluorophosphate de lithium



Tétrafluoroborate de lithium

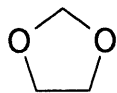
**Tableau 4. Structure chimique et appellation de divers solvants commerciaux.**

Structure chimique	Nomenclature	Appellation
	Propylène carbonate	PC
	Éthylène carbonate	EC
	Diméthyle carbonate	DMC
	Diéthylène carbonate	DEC



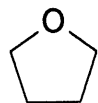
2-oxacyclopentanone
ou γ -butyrolactone

γ -BL



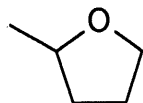
1,3-dioxolane

DN



Tétrahydrofurane

THF



2Me-tétrahydrofurane

2Me-THF

AJUSTEMENT DES OPTIONS DU FICHIER DE DÉPART POUR L'APPROXIMATION DES MESURES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

Avant d'utiliser le programme, il faut ajuster le fichier des paramètres de départ (INFL). Celui-ci est composé de plusieurs fonctions qui possèdent plusieurs options et des données (réelles et imaginaires) en ASCII selon la fréquence correspondante. Le fichier est illustré à la figure 1.

[illegible]

Figure 1. Exemple d'un fichier de départ (INFL).

Trois Sections du fichier des paramètres d'entrée (INFL) sont très importantes. Elles contiennent toutes les possibilités du programme en relation avec le modèle utilisé. Pour

reproduire les résultats de ce mémoire, il faut absolument vérifier tous ces paramètres et les ajuster aux valeurs utilisées pour ce mémoire sinon aucune comparaison ne sera justifiée.

La première section sert seulement à mettre des commentaires et à identifier les mesures. La deuxième contient 14 fonctions du programme et elle est représentée comme suit :

De la colonne :	1-4	7	8	9	10	11	12	13	14-23
Fonction :	IOPT	DINP	DFIT	PINP	PFIT	FREEQ	NEG	FUN	CELCAP
De la colonne :	24	25-34	35-44	45-50	51-56				
Fonction :	DATTYP	IPAR	ROE	IFP	IRE				

IOPT : C'est le choix de l'optimisation du nombre d'itérations pour l'approximation de fonctions complexes. Pour les expériences de ce mémoire, la valeur de IOPT est de 10. Lorsque $IOPT > 0$, le facteur de qualité de l'approximation est calculé.

DINP : Le système des données d'entrée est sous la forme d'impédance "Z". Il aurait pu être sous la forme admittance, Modulus ou Epsilon (constante diélectrique complexe).

DFIT : Le système des données de sortie de l'approximation est rendus sous la forme d'impédance "Z".

PINP et PFIT : Le format des données d'entrée complexes et le format des données complexes de l'approximation sont sous le format rectangulaire (réel, imaginaire).

FREEQ : Le format des fréquences des données d'entrée sont en Hertz tandis que celui de chaque approximation est donné en fréquence angulaire " ω ".

NEG : Seulement nécessaire pour rendre négatives les données d'entrée de la deuxième colonne soit les données réelles (Z'). Dans notre cas, ce n'est pas nécessaire.

FUN : Cette fonction est très importante, car c'est la fonction qui indique quel modèle de circuits équivalents employer pour l'approximation. On peut, si l'on désire, employer les différents modèles déjà construits par l'auteur qui sont identifiés de A à I ou pour plus de flexibilité, on peut employer les circuits J et K qui sont des sous-routines pour exécuter des nouveaux modèles que l'on doit construire et écrire soi-même. Nous avons employé le circuit K.

Un premier modèle de circuits équivalents utilisant des EPC en série a été construit et écrit pour l'approximation des courbes d'impédance. Un deuxième modèle de circuits équivalents utilisant des EPC en parallèle a aussi été construit et écrit pour l'approximation des courbes d'impédance. Les résultats obtenus avec ces deux circuits ont été comparés entre eux pour ainsi choisir le meilleur circuit représentant le mieux l'interface lithium/électrolyte. Ces modèles ont été construits et compilés avec Microsoft Fortran (version 4.1) par le professeur Andrzej Lasia.

CELCAP : La capacitance de la cellule mesurée est requise lorsque l'on veut convertir les systèmes impédance-admittance (Z - Y) en modulus-epsillon (M - E), mais ce n'est pas nécessaire de donner une valeur pour une conversion d'impédance en admittance (Z en Y) et une approximation.

DATTYP : Format pour les données de sortie de l'approximation. Il combine simultanément l'approximation des deux données d'admittance dans une colonne (réel et imaginaire).

IPAR : La colonne de sortie résiduelle/modèle dans la sous-routine AUXPNTL est calculée selon le mode résiduel normalisé lorsque IPAR est égal à zéro.

ROE : Le choix actuel $ROE = 0$ est équivalent à $ROE = \text{infini}$ dans le programme et cela conduit à une approximation des moindres carrés ordinaires.

IFP : Garde sa valeur par défaut (zéro).

IRE : Il ne donne pas la pondération résiduelle, mais le fichier OUTIN est produit. Il contient l'estimation de l'approximation des paramètres et il peut être utilisé comme un fichier d'entrée pour les mêmes données. Lorsque $IRE = -10$, les fichiers de sortie, LINOUT et LVOUT sont produits.

La troisième section contient 10 fonctions du programme et elle est représentée comme suit :

De la colonne :	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-35	36-40
Fonction :	M	N	MAXFEV	NPRINT	IRCH	MODE	ICP	IPRINT

De la colonne :	41-45	46-50
Fonction :	IGACC	ATEMP

M : Le nombre de données.

N : le nombre total de paramètres du modèle (paramètre fixé et libre).

MAXFEV : Nombre maximum d'évaluations du modèle utilisé c'est-à-dire approximativement le nombre maximum d'itérations (valeur utilisée 190).

NPRINT : Pas utilisé.

IRCH : La fonction IRCH est très importante. C'est la sélection de la forme de la pondération des données. Le poids réfère à la déviation standard qui est utilisée pour calculer le poids actuel.

Le choix d'une pondération pour utiliser le programme de l'approximation est très important et peut être crucial pour obtenir une bonne approximation. Pour permettre de mieux déterminer l'approximation, la possibilité de 5 IRCH (valeur de 0 à 4) permet de choisir le meilleur type de pondération. Lorsque $|\text{IRCH}| > 1$, la valeur positive de IRCH conduit à une pondération qui implique les valeurs des données tandis qu'une valeur négative conduit à une pondération qui implique le modèle c'est-à-dire que les valeurs ont été calculées à partir de la fonction de l'approximation. La différence dans le caractère de la pondération pour les différents IRCH donnera le meilleur résultat, si on a la bonne pondération.

Lorsque $\text{IRCH} = 1$: La pondération des réels et des imaginaires est égale à l'unité. Toutes les données sont pondérées également.

Lorsque $\text{IRCH} = 2$: le poids implique l'admittance $Y(I)$, laquelle est calculée à partir du modèle (prédiction du modèle de l'approximation). La pondération proportionnelle veut dire que l'incertitude de la composante réelle de la donnée est proportionnelle à sa magnitude et l'incertitude de la composante imaginaire est proportionnelle à sa magnitude.

MODE : Règle l'échelle des paramètres du modèle. Lorsque $\text{MODE} = 0$ ou 1 , l'échelle est compilée de façon interne.

ICP : Lorsque ICP n'est pas égal à zéro, cela veut dire que les nouvelles valeurs des paramètres libres sont entrées dans le fichier de départ. On laisse zéro, si on veut les changer soi-même pour le prochain calcul.

IPRINT : Sélectionne le type du format des données de sortie. On choisit la sortie standard.

IGACC : Sélection de l'exactitude de l'intégration GDAE. Pour une exactitude moyenne, on utilise 2 lorsqu'on a trouvé une bonne approximation.

ATEMPS : Elle est utilisée seulement avec le modèle H.

Les sept prochaines lignes, représentées par la section 4, sont pour les paramètres utilisés dans le modèle du circuit équivalent. Il existe 34 paramètres qui peuvent être utilisés pour un modèle.

La section 5 détermine quels paramètres du circuit sont fixes ou libres de varier pour ajuster l'approximation. Lorsqu'ils sont fixes, on le marque par un zéro et lorsqu'ils sont libres par 1. Si on veut annuler un paramètre du circuit, on lui donne la valeur zéro et on le fixe.

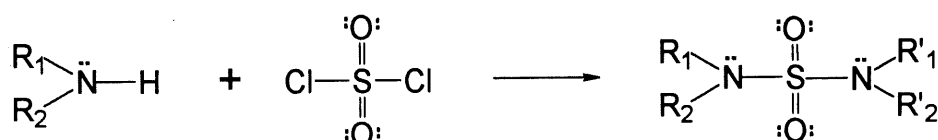
Les autres lignes sont les données en ASCII qui sont disposées en 3 colonnes, fréquence en Hertz, réel (Z') et imaginaire (Z''). Ces lignes représentent la section 6.

Une fois toutes ces fonctions ajustées, on peut commencer les calculs d'approximation des mesures d'impédance électrochimique. Par la suite, on peut visualiser les résultats de l'approximation dans le fichier PNTOUTL qui contient l'ensemble des nouveaux paramètres estimés et tous les résultats statistiques utiles pour déterminer si l'approximation est valable.

ANNEXE C

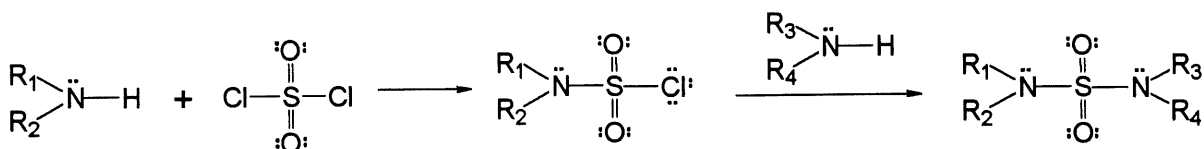
SYNTHÈSE DES SULFAMIDES

C.1 Synthèse de la TESA et de la sulfamide S4 (*).



R₁ et R₂ sont associés aux groupements R₃ et R₄ dans la nomenclature utilisée dans ce mémoire (voir annexe A). Pour la TESA, R₁ et R₂ sont des éthyles. Pour le solvant S4, R₁ est un méthyle et R₂ est un éthyle.

C.2 Synthèse des sulfamides S2, S3 et S5 (*).

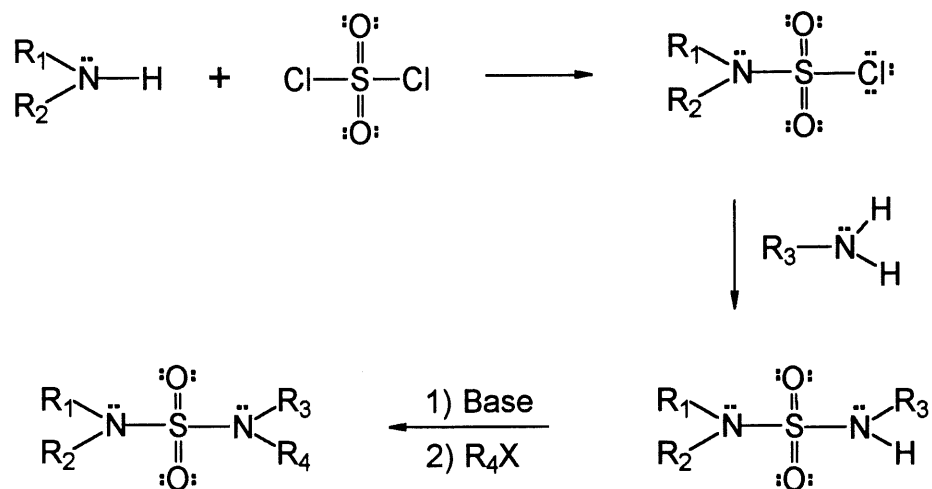


R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Me, Me, Me et Et, pour la sulfamide S2.

R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Me, Me, Et et Et, pour la sulfamide S3.

R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Me, Et, Et et Et, pour la sulfamide S5.

C.3 Synthèse des sulfamides S6, S7, S8 et S9 (*).



R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Me, Me, Me et EtOMe, pour la sulfamide S6.

R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Me, Me, Et et EtOMe, pour la sulfamide S7.

R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Et, Et, Me et EtOMe, pour la sulfamide S8.

R₁, R₂, R₃ et R₄ sont respectivement Et, Et, Et et EtOMe, pour la sulfamide S9.

(*) Tiré de la référence 70.

ANNEXE D

VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE À BALAYAGE ET GC-MS DES DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES

D.1 Voltampérogramme des différentes sulfamides.

D.1.1 Voltampérogramme de l'électrolyte S2-LiTFSI 0,37 M.

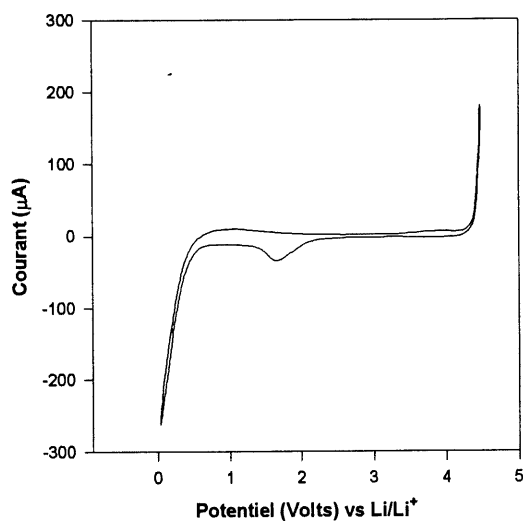


Figure 1. Voltampérogramme de l'électrolyte S2-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li⁺, contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s⁻¹.

D.1.2 Voltampérogramme de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,37 M.

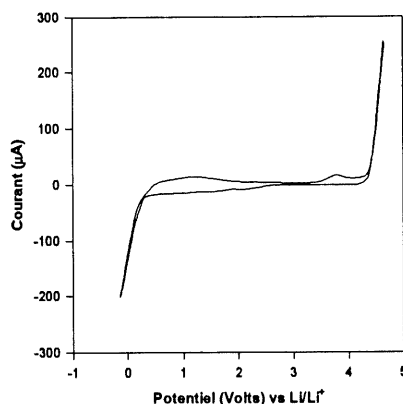


Figure 2. Voltampérogramme de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.1.3 Voltampérogramme de l'électrolyte S4-LiTFSI 0,37 M.

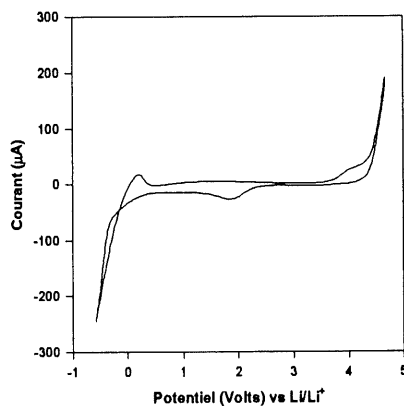


Figure 3. Voltampérogramme de l'électrolyte S4-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.1.4 Voltampérogramme de l'électrolyte S7-LiTFSI 0,37 M.

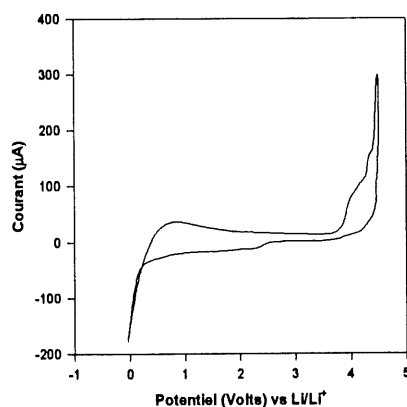


Figure 4. Voltampérogramme de l'électrolyte S7-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.1.5 Voltampérogramme de l'électrolyte S8-LiTFSI 0,37 M.

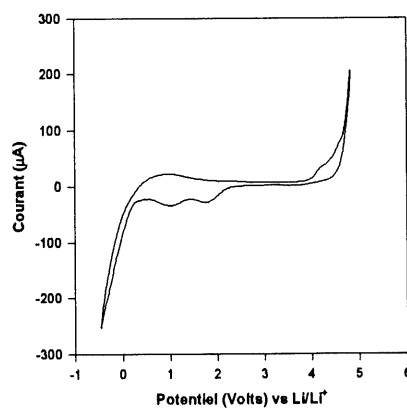


Figure 5. Voltampérogramme de l'électrolyte S8-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.1.6 Voltampérogramme de l'électrolyte S9-LiTFSI 0,37 M.

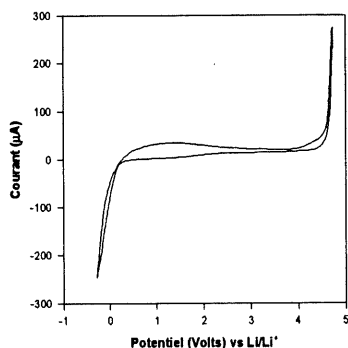


Figure 6. Voltampérogramme de l'électrolyte S9-LiTFSI 0,37 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.2 Voltampérogramme des différents glymes.

D.2.1 Voltampérogramme de l'électrolyte EGDME-LiTFSI 1,25 M.

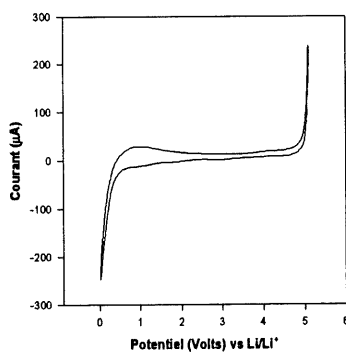


Figure 7. Voltampérogramme de l'électrolyte EGDME-LiTFSI 1,25 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li^+ , contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s^{-1} .

D.2.2 Voltampérogramme de l'électrolyte 2EGDME-LiTFSI 0,99 M.

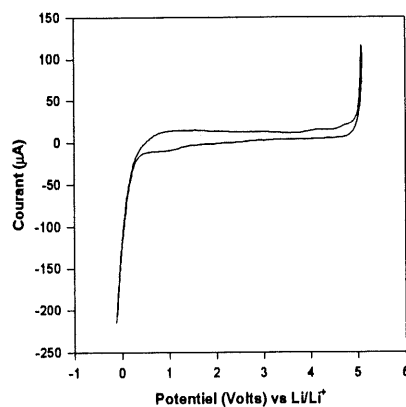


Figure 8. Voltampérogramme de l'électrolyte 2EGDME-LiTFSI 0,99 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li⁺, contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s⁻¹.

D.2.3 Voltampérogramme de l'électrolyte 4EGDME-LiTFSI 0,97 M.

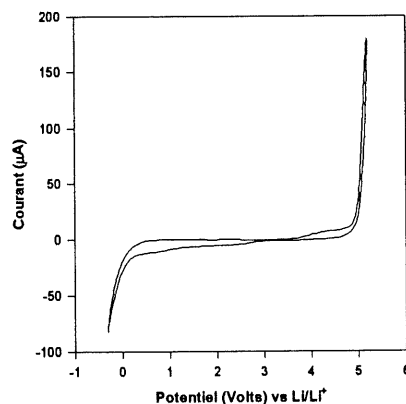


Figure 9. Voltampérogramme de l'électrolyte 4EGDME-LiTFSI 0,97 M. Électrode de travail : carbone vitreux, électrode de référence : Li/Li⁺, contre électrode : platine, vitesse de balayage : 20 mV s⁻¹.

D.3 Résultats des GC-MS de différentes sulfamides.

D.3.1 GC-MS de l'électrolyte TESA-LiTFSI 0,37 M.

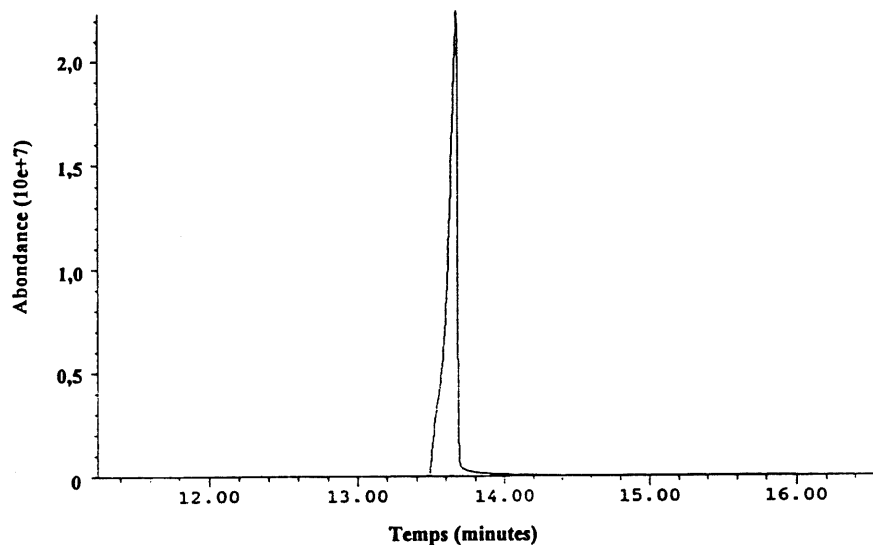


Figure 10. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux avant électrolyse.

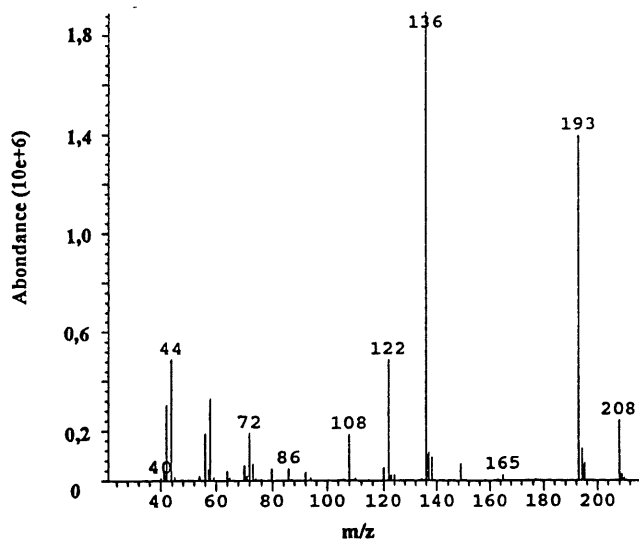


Figure 11. Spectre de masse associé au pic à 13,60 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant du système TESA-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux avant électrolyse.

D.3.2 GC-MS de l'électrolyte S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M.

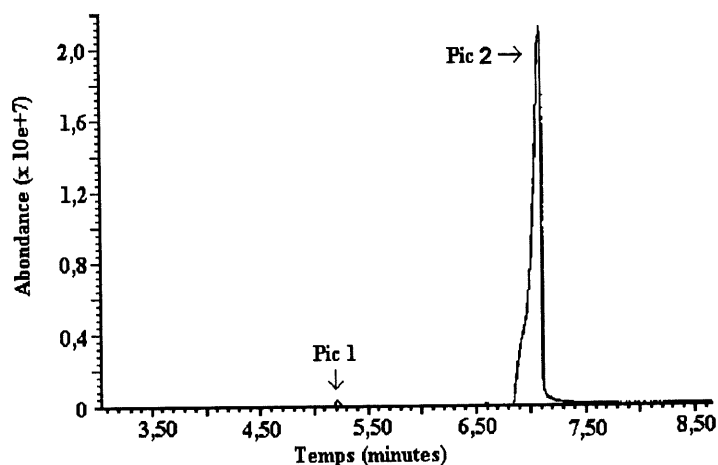


Figure 12. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 72 heures (à un potentiel de 0,35 V).

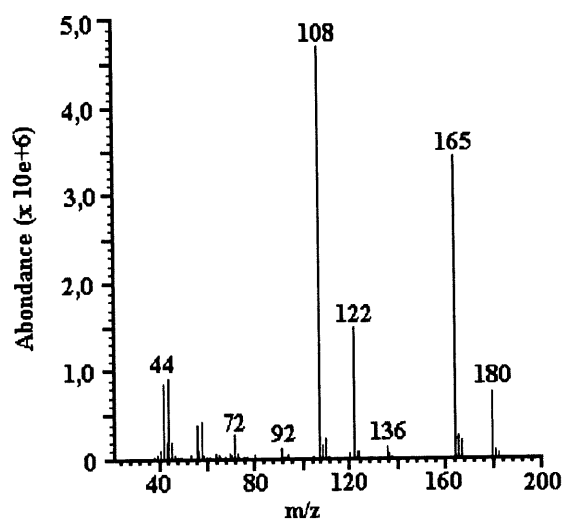


Figure 13. Spectre de masse associé au pic 2 à 7,10 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 72 heures (à un potentiel de 0,35 V).

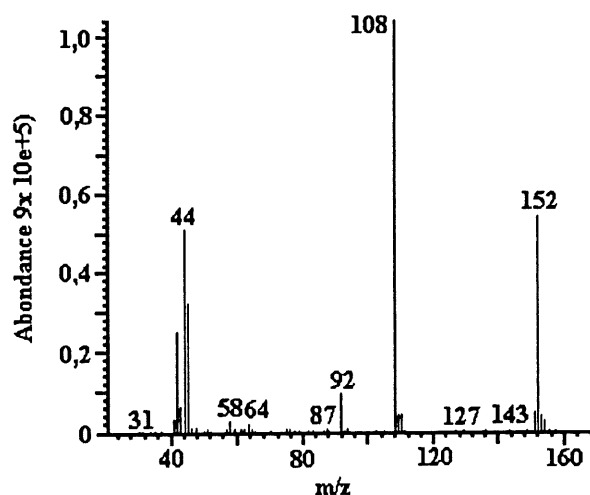


Figure 14. Spectre de masse associé au pic 1 à 5,22 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant de l'électrolyse du système S3-LiTFSI 0,1 M-PTBA 0,1 M-LiTBA 0,1 M sur carbone vitreux pour un temps d'électrolyse de 72 heures (à un potentiel de 0,35 V).

D.3.3 GC-MS de l'électrolyte S6-LiTFSI 0,37 M.

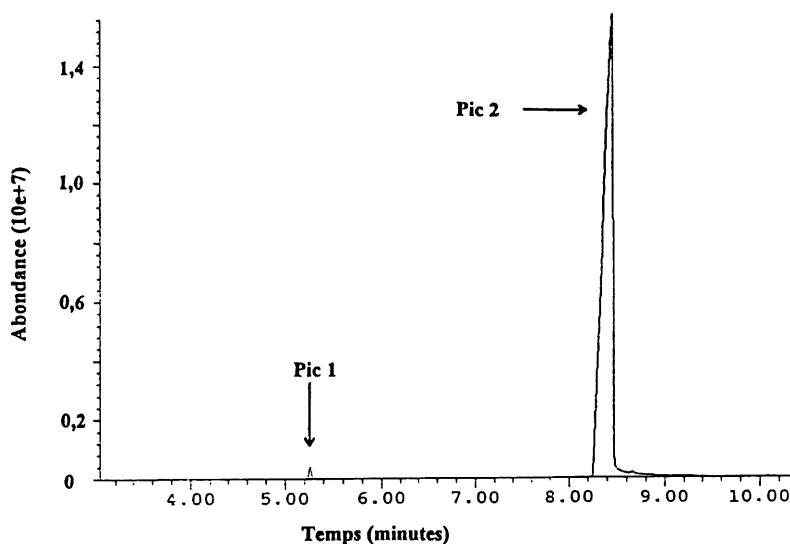


Figure 15. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux avant électrolyse.

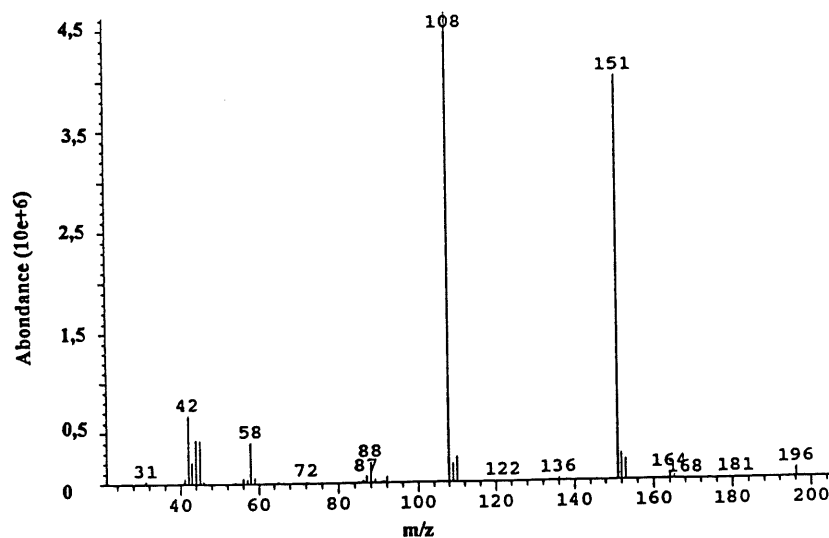


Figure 16. Spectre de masse associé au pic 2 à 8,41 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux avant électrolyse.

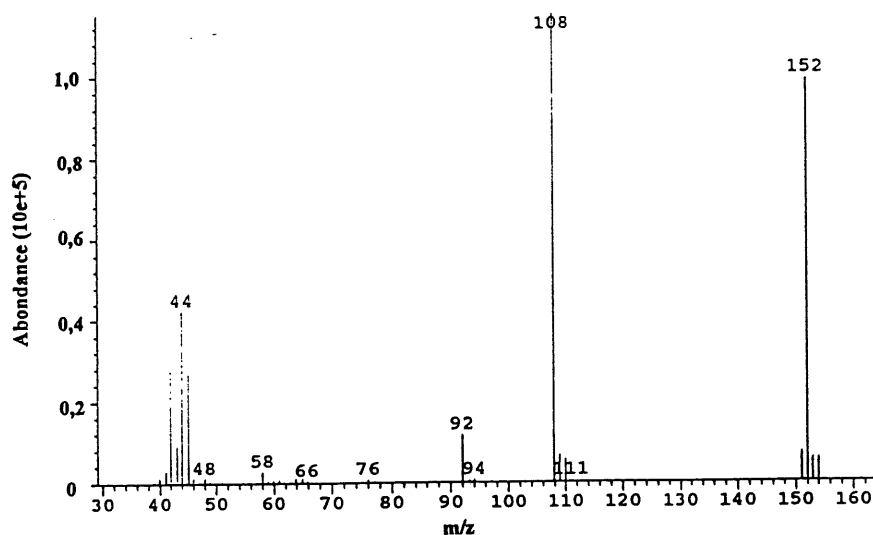


Figure 17. Spectre de masse associé au pic 1 à 5,26 minutes dans le chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon provenant du système S6-LiTFSI 0,37 M sur carbone vitreux avant électrolyse.

ANNEXE E

MESURES D'IMPÉDANCE DES SYSTÈMES LITHIUM/SOLVANT-LITFSI 0,37 M

E.1 Lithium FOOTE 68 et cellule Swagelock II.

E.1.1 Système EGDME-LiTFSI 0,37 M.

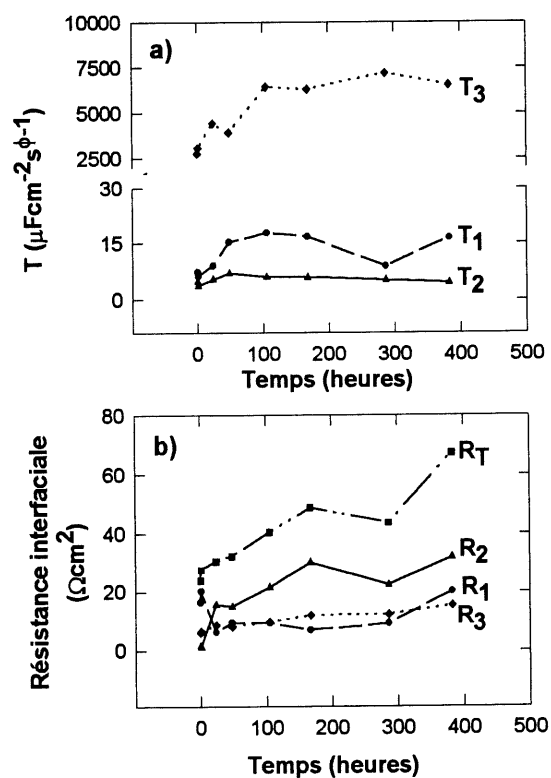


Figure 1. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.2 Système 2EGDME-LiTFSI 0,37 M.

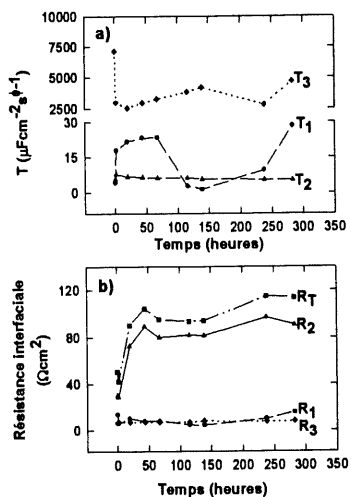


Figure 2. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/2EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.3 Système 3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

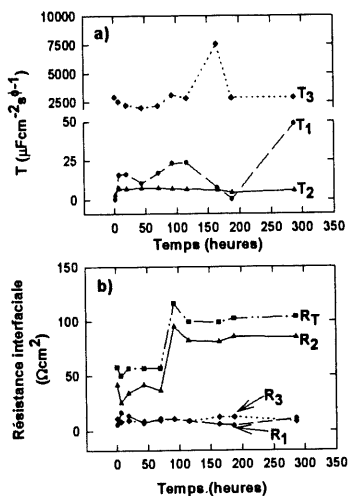


Figure 3. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.4 Système 4EGDME-LiTFSI 0,37 M.

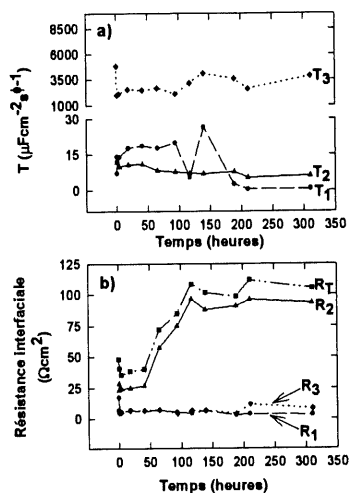


Figure 4. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/4EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.5 Système S5-LiTFSI 0,37 M.

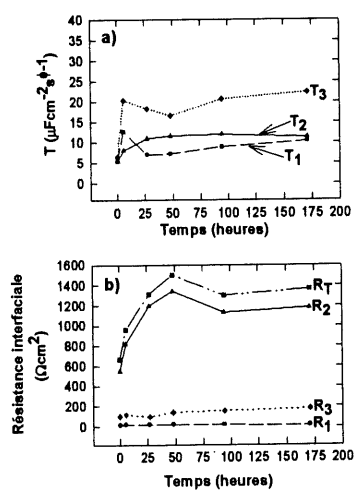


Figure 5. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S5-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.6 Système S6-LiTFSI 0,37 M.

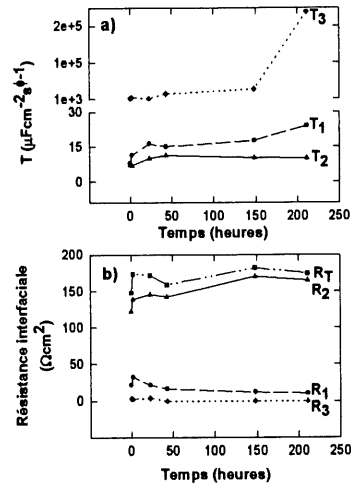


Figure 6. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.7 Système S7-LiTFSI 0,37 M.

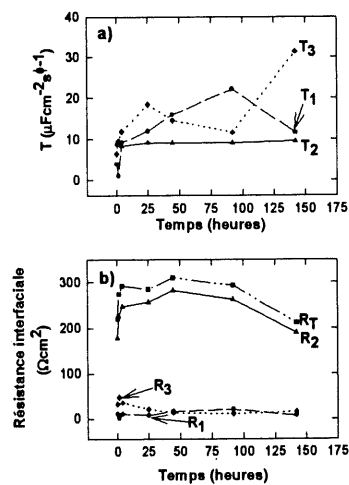


Figure 7. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S7-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.8 Système S8-LiTFSI 0,37 M.

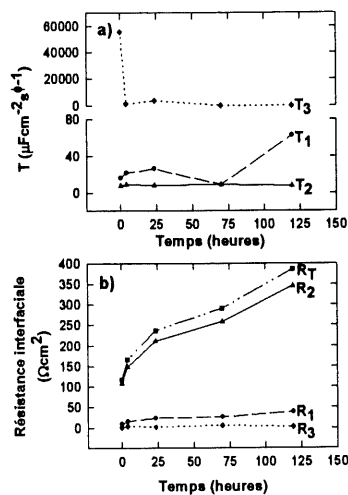


Figure 8. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S8-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.1.9 Système S9-LiTFSI 0,37 M.

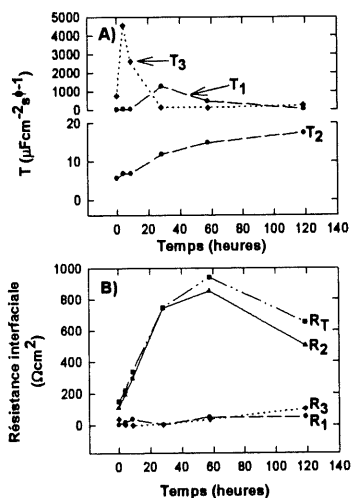


Figure 9. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S9-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2 Lithium FOOTE 68 et cellule Swagelock I.

E.2.1 Système TESA-LiTFSI 0,37 M.

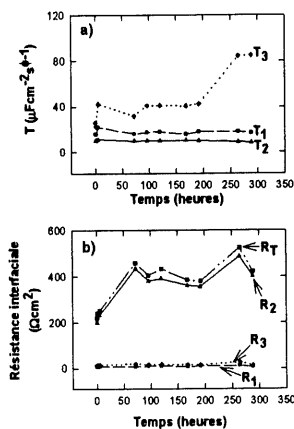


Figure 10. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/TESA-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2.2 Système S3-LiTFSI 0,37 M.

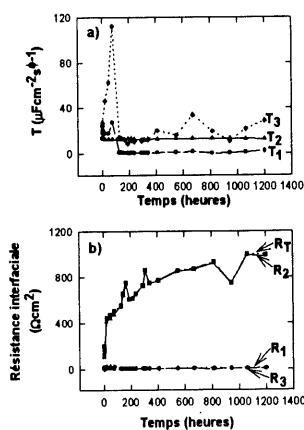


Figure 11. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S3-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2.3 Système S4-LiTFSI 0,37 M.

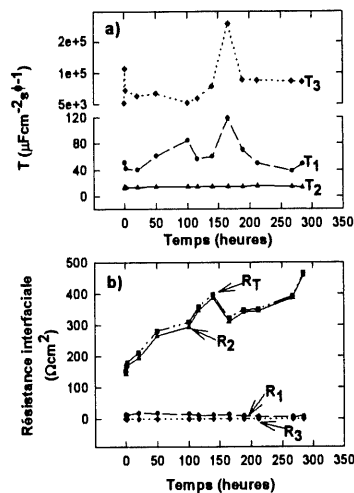


Figure 12. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/S4-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2.4 Système TESAHLiTFSI 0,37 M.

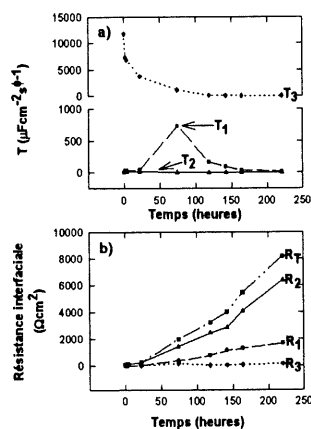


Figure 13. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/TESAH-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2.5 Système 3EGDME (80% vol.) + S6 (20% vol.) (Mélange A)-LiTFSI 0,37 M.

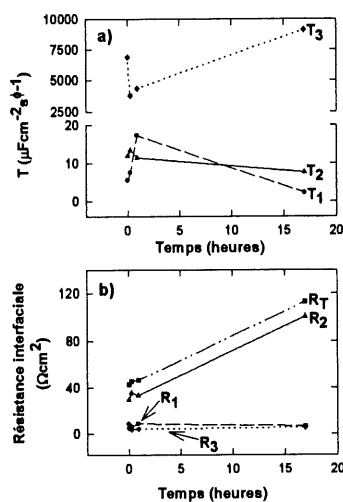


Figure14. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/Mélange A-LiTFSI 0,37-M en fonction du temps à 25°C.

E.2.6 Système 3EGDME (50% vol.) + S6 (50% vol.) (Mélange B)-LiTFSI 0,37 M.

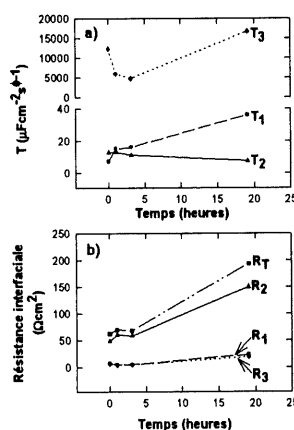


Figure 15. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/Mélange B-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.2.7 Système 3EGDME (20% vol.) + S6 (80% vol.) (Mélange C)-LiTFSI 0,37 M.

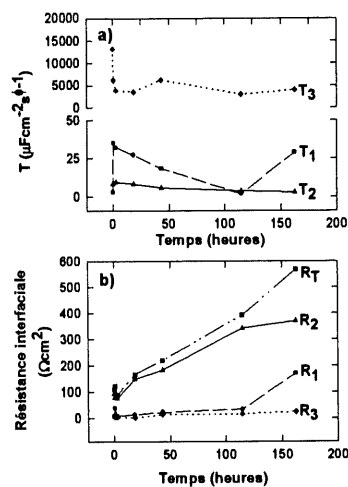


Figure 16. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium FOOTE 68/Mélange C-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.3 Lithium Li-HQ et cellule Swagelok II.

E.3.1 Système TESA-LiTFSI 0,37 M.

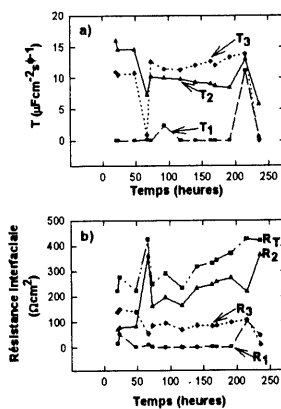


Figure 17. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium Li-HQ/TESA-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.3.2 Système S6-LiTFSI 0,37 M.

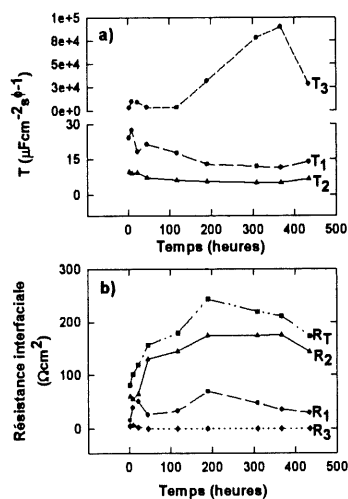


Figure 18. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.3.3 Système S7-LiTFSI 0,37 M.

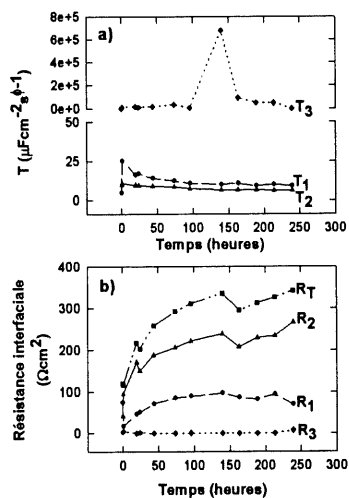


Figure 19. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium Li-HQ/S7-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.3.4 Système S9-LiTFSI 0,37 M.

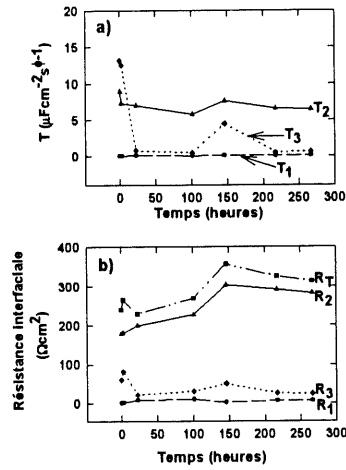


Figure 20. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium Li-HQ/S9-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

E.3.5 Système 3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

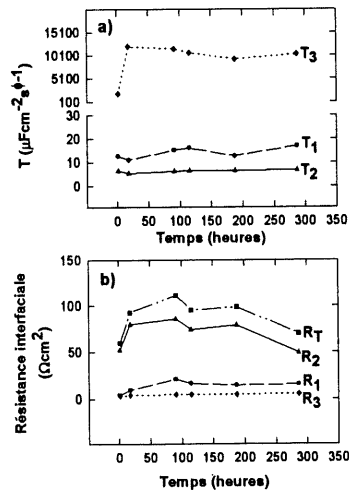


Figure 21. Évolution des paramètres T (a) et des résistances (b) de l'interface Lithium Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C.

ANNEXE F

MESURES D'IMPÉDANCE DES SYSTÈMES LI-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M ET LI-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M EN CYCLAGE À 25°C ET À 40°C

F.1 Cyclage à 25°C.

F.1.1 Système Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

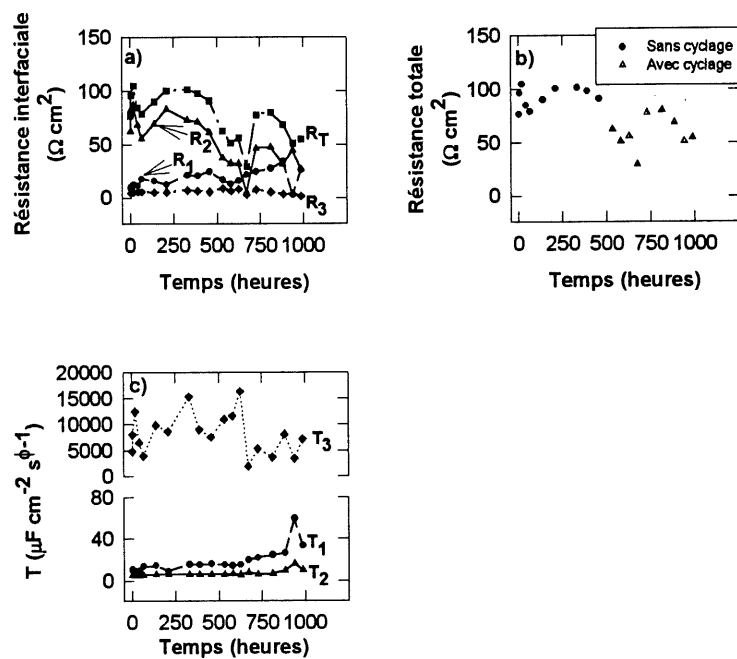


Figure 1. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C. (Cyclage débutant en charge à 460 heures, 48 heures par demi-cycle).

F.1.2 Système Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M.

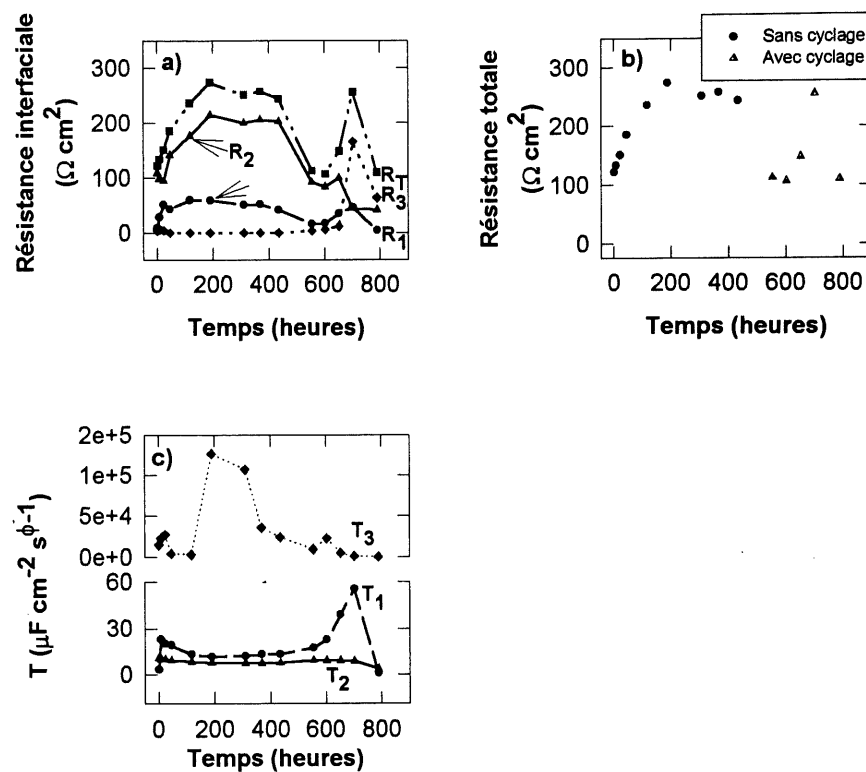


Figure 2. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps à 25°C. (Cyclage débutant en charge à 508 heures, 48 heures par demi-cycle).

F.2 Cyclage à 40°C.

F.2.1 Système Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M.

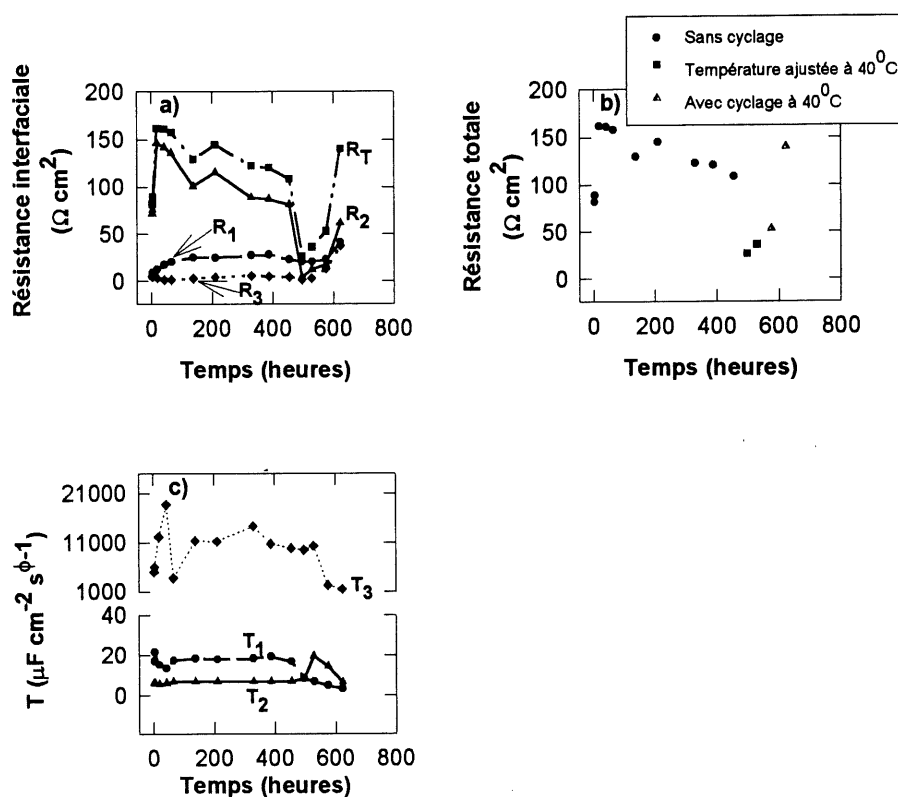


Figure 3. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium Li-HQ/3EGDME-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40°C vers 455 heures et cyclage à 40°C débutant en charge à 530 heures, 48 heures par demi-cycle).

F.2.2 Système Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M.

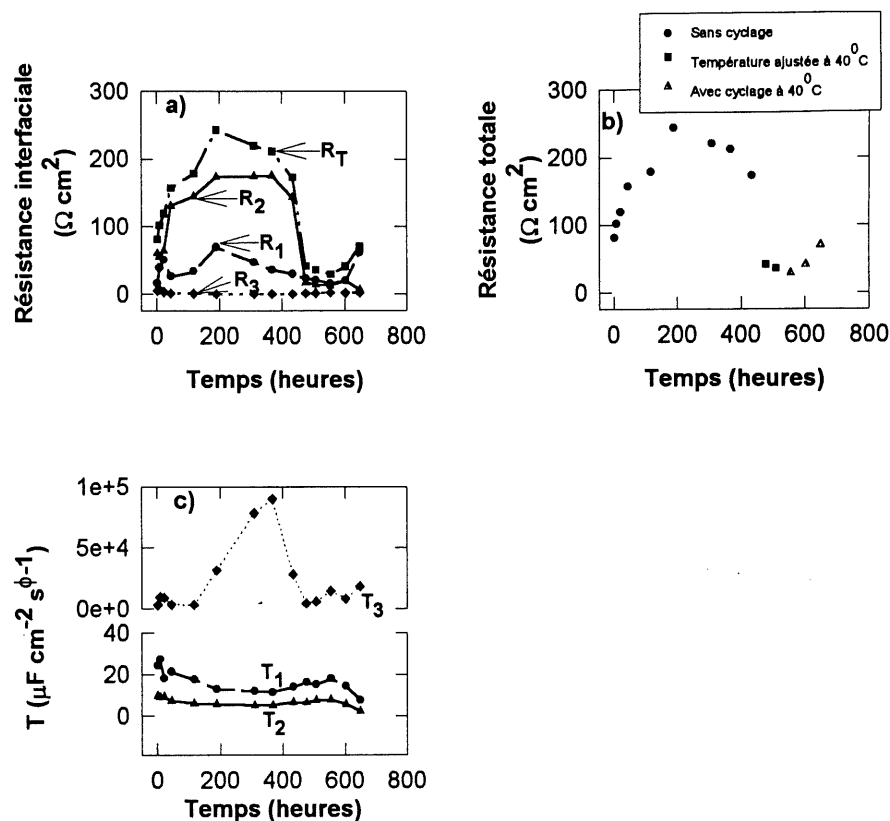


Figure 4. Évolution des résistances interfaciales (a), de la résistance totale (b) et des paramètres T (c) de l'interface Lithium Li-HQ/S6-LiTFSI 0,37 M en fonction du temps. (Début du chauffage à 40°C vers 430 heures et cyclage à 40°C débutant en charge à 510 heures, 48 heures par demi-cycle).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. BROUSSELY, L'actualité chimique, Janvier-février, 25 (1994).
2. V.S. BAGOTZKY et A.M. SKUNDIN, Russian Journal of Electrochemistry, 31, 308 (1995).
3. J.-F. FAUVARQUE, L'actualité chimique, Janvier-février, 34 (1994).
4. D. FAUTEUX, A. MASSUCCO, M. McLIN, M. VAN BUREN et J. SHI, Electrochim. Acta, 40, 2185 (1995).
5. M. ARMAND, Thèse docteur ingénieur, Grenoble, France, 1978.
6. R. V. MOSHTEV, Y. GERONOV ET B. PURESHEVA, J. Electrochem. Soc., 128, 1851 (1981).
7. J.-P. GABANO, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 1.
8. S. KAWAUCHI, T. IJIMA et T. KAWASE, New battery technologies, Matsushita Battery Industrial Co., Japan, 1994, p. 10.
9. Z.-I. TAKEHARA et K. KANAMURA, Electrochim. Acta, 38, No. 9, 1169 (1993).
10. H. IKEDA, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 8.

11. M. BROUSSELY et Y. JUMEL, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 5.
12. M. B. CLARK, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 6.
13. R. BATES et Y. JUMEL, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 4.
14. M. A. SANTA-ANA, V. SANCHEZ et G. GONZALEZ, *Electrochim. Acta*, 40, 1773 (1994).
15. J. BARKER, E. S. SAIDI et M. Y. SAIDI, *Electrochim. Acta*, 40, 949 (1995).
16. C. R. WALK, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 11.
17. S. KAWAUCHI, T. IJIMA et T. KAWASE, *New battery technologies*, Matsushita Battery Industrial Co., Japan, 1994, Chap. 2.
18. T. OHZUKU, Dans Lithium batteries New materials, developpements and perspectives, Édité par G. PISTOIA, Elsevier, New-York, 1994, Vol. 5, Chap. 6.
19. J. M. TARASCON, E. WANG et F. K. SHOKOOHI, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2859 (1991).
20. J. M. TARASCON et D. GUYOMARD, *Electrochim. Acta*, 38, 1221 (1993).

21. S. D. JAMES, *Electrochim. Acta*, 21, 157 (1976).
22. J. R. DAHN, A. K. SLEIGH, HANG SHI, B. M. WAY, W. J. WEYDANZ, J. N. REIMERS, Q. ZHONG et U. VON SACKEN, *Dans* *Lithium batteries New materials, developpements and perspectives*, Édité par G. PISTOIA, Elsevier, New-York, 1994, Vol. 5, Chap. 1.
23. R. YAZAMI, *Dans* *Lithium batteries New materials, developpements and perspectives*, Édité par G. PISTOIA, Elsevier, New-York, 1994, Vol. 5, Chap. 2.
24. T. TRAN et K. KINOSHITA, *J. Electroanal. Chem.*, 386, 221 (1995).
25. R. T. CARLIN, J. FULLER et M. HEDENSKOOG, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L21 (1994).
26. R. YAZAMI et D. GUERARD, *J. Power Sources*, 43, 39 (1993).
27. D. AURBACH et Y. EIN-ELI, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1746 (1995).
28. D. AURBACH, *J. Electrochem. Soc.* 136, 906 (1989).
29. G. PERRON, L. COUTURE, D. LAMBERT et J. E. DESNOYERS, *J. Electroanal. Chem.*, 355, 277 (1993).
30. D. AURBACH, M. DAROUX, P. FAGUY et E. YEAGER, *J. Electroanal. Chem.*, 297, 225 (1991).
31. G. E. BLOMGREN, *Dans* *Lithium batteries*, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, New-York, 1983, Chap. 2.

32. G. HERLEM, B. FAHYS, M. SZÉKELY, E. SUTTER, C. MATHIEU, M. HERLEM et J.-F. PENNEAU, *Electrochim. Acta*, 41, 2753 (1996).
33. P. G. BRUCE et F. KROK, *Electrochim. Acta*, 33, 1669 (1988).
34. M. ODZIEMKOWSKI et D. E. IRISH, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3063 (1992).
35. M. LESSARD, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec, 1996.
36. G. M. BRISARD, M. LESSARD et Y. CHOQUETTE, Dans Proceeding of the symposium on electrode material and processes for energy conversion and storage, Édité par S. SRINIVASAN, D. D. MACDONALD et A. C. KHANDKAR, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995, p. 64.
37. H. G. RICHEY, R. D. SMITH, B. A. KING, T.C. KESTER et E. P. SQUILLER, *J. Org. Chem.*, 46, 2823 (1981).
38. H. G. RICHEY et J. FARKAS, *J. Org. Chem.*, 52, 479 (1987).
39. Y. CHOQUETTE, M. ARMAND, G. M. BRISARD, M. PARENT, D. GRAVEL, N. SLOUGUI, D. BROUILLETTE, G. PERRON, J. E. DESNOYERS, New Ionically Conductive Material With Improved Conductivity And Stability, Brevet Référence 0604-97, 1998.
40. Y. CHOQUETTE, M. ARMAND, G. M. BRISARD, M. PARENT, D. GRAVEL, N. SLOUGUI, D. BROUILLETTE, G. PERRON, J. E. DESNOYERS, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3500 (1998).

41. A. WEBBER, J. Electrochem. Soc., 138, 2586 (1991).
42. A. ZABAN, E. ZINIGRAD et D. AURBACH, J. Phys. Chem., 100, 3089 (1996).
43. D. AURBACH et A. ZABAN, J. Electroanal. Chem., 367, 15 (1994).
44. D. AURBACH et A. ZABAN, J. Electroanal. Chem., 348, 155 (1993).
45. M. GABERSCEK et S. PEJOVNIK, Electrochim. Acta, 41, 1137 (1996).
46. N. TAKAMI et T. OHSAKI, J. Electrochem. Soc., 139, 1849 (1992).
47. D. AURBACH, I. WEISSMAN, A. ZABAN et O. CHUSID, Electrochim. Acta, 39, 51 (1994).
48. D. AURBACH, I. WEISSMAN et A. SCHECHTER, Langmuir, 12, 3991 (1996).
49. D. AURBACH, B. MARKOVSKY, A. SCHECHTER et Y. EIN-ELI, J. Electrochem. Soc., 143, 3809 (1996).
50. D. AURBACH, O. CHUSID, I. WEISSMAN et P. DAN, Electrochim. Acta, 41, 747 (1996).
51. J. R. MACDONALD, Manuel du programme complex nonlinear least squares fitting program, Université de la Caroline du Nord, Chapell Hill, 1990.
52. A. LASIA, Dans Modern Aspects of Electrochemistry, Édité par B. E. CONWAY, J. BOCKRIS et R. WHITE, Vol. 32, Plenum, sous presse.

53. J. D. VERHOEVEN, Dans Metal Handbook Ninth Edition Volume 10 Materials Characterization, Édité par R. E. WHAN, American Society for Metals, Ohio, 1986, pp. 490-581.
54. F. GITZHOFFER, Notes du cours GCH 740, Université de Sherbrooke, Québec, 1997.
55. M. L. TRUDEAU et M. SIMONEAU, Rapport IREQ 96-378C, Hydro-Québec (IREQ), Québec, 1996.
56. D. AURBACH et E. GRANOT, Electrochim. Acta, 42, 697 (1997).
57. S. H. PINE, Dans Organic chemistry Fifth Edition, Édité par K. S. MISLER et S. TENNEY, McGraw-Hill, New-York, 1992, p. 42.
58. E. PELED, Dans Lithium batteries, Édité par J.-P. GABANO, Academic Press, NEW-York, 1983, pp. 43-72.
59. D. RAHNER, S. MACHILL et K. SIURY, Dans Abstract of International Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japon, 1996, p. 48.
60. D. BROUILLETTE, G. PERRON, et J. E. DESNOYERS, J. Solution Chem., 27, 151 (1997).
61. Y. GRINCOURT, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, 1998.
62. J. E. DESNOYERS, D. BROUILLETTE et G. PERRON, Communication privée, Montréal, Québec, 1997.

63. D. BROUILLETTE, G. PERRON et J. E. DESNOYERS, Can. J. Chem., Soumis en décembre 1998.
64. K. KANAMURA, H. TAMURA, S. SHIRAISHI et Z.-I. TAKEHARA, J. Electrochem. Soc., 142, 340 (1995).
65. K. KANAMURA, H. TAMURA, S. SHIRAISHI et Z.-I. TAKEHARA, J. Electroanal. Chem., 394, 49 (1995).
66. G. M. BRISARD, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec (1990).
67. K. KANAMURA, S. SHIRAISHI, H. TAMURA et Z.-I. TAKEHARA, J. Electrochem. Soc., 141, 2379 (1994).
68. M. L. TRUDEAU et M. SIMONEAU, Rapport IREQ 98-107C, Hydro-Québec (IREQ), Québec, 1998.
69. A. J. BARD et L. R. FAULKNER, Dans Électrochimie, Principes, Méthodes et Applications, Édité par Masson, 1983, chap.3.
70. D. BROUILLETTE, N. E. SLOUGU, D. GRAVEL, M. PARENT, G. M. BRISARD, E. VIGNOLA, G. PERRON, Y. CHOQUETTE et M. ARMAND, En préparation.